Ueber Inulin.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

eingereicht bei der

löblichen philosophischen Facultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

von

Heinrich Kiliani

aus München.

Gekrönte Preisschrift.

München 1880.

Gedruckt bei J. Gotteswinter & Mössl, Theatinerstrasse 18.

Die chemisch-technische Abtheilung der k. technischen Hochschule zu München hatte für die Jahre 1876/78 und dann wiederholt für das Jahr 1878/79 folgende Preisaufgabe gestellt:

»Es sollen die chemischen und physikalischen Eigenschaften des **Inulin's** genauer untersucht und auch festgestellt werden, zu welchem der bekannten Kohlenhydrate dasselbe in nächster chemischer Beziehung steht.«

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Erlenmeyer, in dessen Laboratorium die folgende Untersuchung ausgeführt wurde, erlaube ich mir an dieser Stelle bestens zu danken für die freundlichen Rathschläge, die er mir im Laufe der Untersuchung zu Theil werden liess.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554609_0114

Die chemisch-technische Abtheilung der k. technischen Hochschule zu München hatte für die Jahre 1876/78 und dann wiederholt für das Jahr 1878/79 folgende Preisaufgabe gestellt:

»Es sollen die chemischen und physikalischen Eigenschaften des **Inulin's** genauer untersucht und auch festgestellt werden, zu welchem der bekannten Kohlenhydrate dasselbe in nächster chemischer Beziehung steht.«

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Erlenmeyer, in dessen Laboratorium die folgende Untersuchung ausgeführt wurde, erlaube ich mir an dieser Stelle bestens zu danken für die freundlichen Rathschläge, die er mir im Laufe der Untersuchung zu Theil werden liess.

Einleitung.

Im Jahre 1804 gewann V. Rose[1] aus dem Extrakte der Wurzeln von Inula Helenium ein in seinen Eigenschaften „zwischen Amylum und Zucker stehendes", in heissem Wasser lösliches, weisses Satzmehl, dessen Verhalten bei der trockenen Destillation sowie beim Erhitzen mit Salpetersäure er untersuchte.

Thomson[2] gab dann im Jahre 1811 diesem Körper den Namen „Inulin".

Die darauffolgendeu Untersuchungen der Substanz von Gaultier de Claubry,[3] Payen[4] und Braconnot[5] betrafen besonders deren Verhalten zu Wasser, Alkalien, verdünnten Säuren und Metallsalzlösungen, während Liebig[6] eine neue Darstellungsmethode, analog der Fabrikation des Stärkmehls aus Kartoffeln, vorschlug. Die Arbeit Cl. Marquardt's,[7] welcher an den Inulin-Kügelchen in Wasser unlösliche Integumente entdeckt zu haben glaubte, brachte mehr Verwirrung als Aufklärung in die Geschichte des Inulins.

Die erste Elementaranalyse der Substanz wurde ausgeführt von Mulder,[8] welcher derselben die Zusammensetzung der Stärke zuschrieb.

Parnell,[9] Crookewit,[10] Wosskressensky[11] und Dubrunfaut[12] bemühten sich ebenfalls hauptsächlich die Zusammensetzung resp. das Molekulargewicht des Inulins festzustellen.

Dass das Inulin ebenso wie der aus ihm dargestellte Zucker das polarisirte Licht nach links drehe, und dass die Intensität dieser Rotation mit der Temperatur veränderlich sei, erkannten zuerst Biot und Persoz; die erste Bestimmung des Rotationsvermögens führte Bouchardat[13] aus.

---

[1] Gehlens n Journ. d. Chemie 1804. 217. [2] Thomson, System d Chemie 1811. V. 744. [3] Annales de ch. ph 94. 200. [4] Annales de ch. ph. 26. 102. [5] Annales de ch. ph. 25. 358. [6] Ann. Ch. Ph. 2. 235 [7] Ann. Ch. Ph. 10 92. [8] Ann. Ch. Ph. 28. 278. [9] Ann. Ch. Ph. 39. 213. [10] Ann. Ch. Ph. 45. 184. [11] Journ f. pr. Ch. 37. 309. [12] Comptes rend. 42. 803. [13] Comps. rend. 25. 274.

Ueber das eigentliche chemische Verhalten der Substanz verbreiteten jedoch die Untersuchungen der genannten Forscher wenig Licht.

Dragendorff[1] hat sich vorzugsweise mit dem Aufsuchen des Inulins in verschiedenen Pflanzen, mit der Darstellung und quantitativen Bestimmung desselben, sowie mit dessen Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren beschäftigt. Ausserdem enthalten seine „Materialien zu einer Monographie des Inulins" eine sehr vollständige Zusammenstellung der vorher über diesen Gegenstand publicirten Arbeiten.

Verschiedene Acetylderivate des Inulins wurden dargestellt von Ferouillat und Savigny[2] einerseits, von Schützenberger[3] andererseits.

Prantl,[4] der die physiologische Bedeutung des Inulins feststellte, hat auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften desselben untersucht.

Nachdem die folgende Arbeit schon ziemlich weit vorgeschritten war, veröffentlichten noch Lescoeur und Morelle[5] verschiedene Resultate, auf welche ich später zurückkommen werde, insoweit sie die von mir bearbeiteten Gebiete berühren.

Da nun die Angaben der genannten Forscher über das Verhalten des Inulins vielfach von einander abweichen, oder sich geradezu widersprechen, war bei der folgenden erneuten Untersuchung des Gegenstandes in erster Linie die Richtigkeit bezw. Unrichtigkeit der älteren Angabem zu ermitteln; in zweiter Linie war dann das Verhalten des Inulins zu Reagentien, deren Einwirkung auf dasselbe bisher nicht studirt worden war, zu untersuchen, und endlich war noch festzustellen, welches der bekannten Kohlenhydrate in nächster chemischer Beziehung zum Inulin steht.

Der letztere Theil der Untersuchung gab in einigen Fällen Veranlassung, das Verhalten der Dextrose gegen dieselben Reagentien, die beim Inulin in Anwendung gekommen waren, zu studiren; die dabei gewonnenen Resultate sind an entsprechender Stelle eingefügt.

---

[1] Jahresb. 1869. 747. — Materialien zu einer Monographie des Inulins St. Petersburg. 1870. [2] Compt. rend. 68 1571. [3] Compt. rend. 68. 814 [4] Das Inulin. München 1870. — Jahresb. 1870. 849. [5] Compt rend. 87. 216.

Darstellung.

Die Eigenschaften des Inulins, auf denen seine Darstellung und Reinigung beruht, sind folgende:

Das Inulin ist ganz unlöslich in absolutem, sehr wenig löslich in verdünntem Alkohol. Kaltes Wasser löst sehr wenig, heisses dagegen sehr viel Inulin. Aus einer concentrirten wässerigen Lösung wird durch Alkohol der grösste Theil der Substanz ausgeschieden; lässt man eine heiss bereitete, concentrirte wässrige Lösung auf gewöhnliche Temperatur erkalten, so ist in der über dem ausgeschiedenen Inulin stehenden Mutterlauge weit mehr Inulin gelöst, als dem Löslichkeitsverhältnisse desselben für die betreffende Temperatur entspricht; lässt man aber die Lösung gefrieren, so scheidet sich eine bedeutend grössere Menge Inulin ab, das sich beim Aufthauen der gefrorenen Flüssigkeit nicht wieder löst.

Die zahlreichen Methoden, welche zur Darstellung dieses Kohlenhydrates aus den Wurzeln von Dahlia, Inula, Cichorium und Taraxacum empfohlen wurden, sind alle, wie schon Prantl bemerkt, nur Modificationen der von Rose, Braconnot und Liebig angewendeten Verfahren. Rose und Braconnot stellten zunächst eine Inulinlösung dar, Ersterer durch Auskochen der Wurzeln mit Wasser, Letzterer durch Auspressen des Saftes derselben; durch Eindampfen des wässrigen Extractes bezw. des Saftes wurde dann das Inulin zur Ausscheidung gebracht und durch Auswaschen mit Wasser und abermaliges Auflösen in heissem Wasser und Fällen mittelst Alkohol gereinigt, worauf es bei 60—100° getrocknet wurde.

Liebig bediente sich dagegen des bei der Gewinnung von Kartoffelstärkmehl angewendeten Verfahrens, indem er den durch Zerreiben der Wurzeln erhaltenen Brei auf einem Haarsiebe solange mit Wasser übergoss, als die ablaufende Flüssigkeit noch milchig erschien. Das Inulin, welches sich aus dieser Flüssigkeit absetzte, reinigte er durch Waschen mit Wasser.

Nach verschiedenen Versuchen schien mir das folgende Verfahren das zweckmässigste zu sein und ich benützte dasselbe sowohl zur Darstellung von Inulin aus den Wurzeln von Dahlia variabilis und Inula Helenium, als auch zur Reinigung des Materials, welches ich aus der Fabrik von E. Merck in Darmstadt bezog.

Die gut gewaschenen, zerkleinerten Wurzeln wurden mit Wasser gekocht (unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalk, um die Einwirkung der Pflanzensäuren auf das Inulin zu verhindern), bis in einer Probe des Extractes durch 93 $^0/_0$gen Alkohol kein Niederschlag mehr entstand. Die von den Wurzeln abgegossene gelbbraune Flüssigkeit wurde durch Coliren von den mitgerissenen Fasern befreit und (je nach ihrer Concentration direkt oder nach dem Eindampfen) in einer Kältemischung zum Gefrieren gebracht; nach dem Aufthauen hatte sich ein dunkel gefärbter Niederschlag abgesetzt, von welchem die überstehende Flüssigkeit abgehoben wurde. Der Niederschlag selbst wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung heiss filtrirt und abermals zum Gefrieren gebracht. Nach 3—4maligem Ausfällen ist das Inulin schon weiss, während die Mutterlauge noch ziemlich stark gelb ist. Das Verfahren wird fortgesetzt, bis die wässrige Lösung des in der Kälte ausgeschiedenen Inulins vollkommen farblos ist. Ganz klar war die Lösung nie, sie zeigt, wie auch schon Prantl beobachtete, immer ein schwaches Opalisiren. Meine Vermuthung, dass diese Erscheinung von beigemengter Stärke herrühre, bestätigte sich nicht. Jodlösung erzeugte keine Spur einer blauen Färbung.

Die Mutterlaugen wurden immer durch Eindampfen concentrirt, dann in Kältemischung gestellt; das ausgeschiedene Inulin wurde wie oben beschrieben behandelt.

Auf diesem Wege erhält man ziemlich rasch und ohne grosse Verluste ein sehr reines, namentlich nur wenig Zucker enthaltendes Präparat.

Die letzte farblose Mutterlauge der gereinigten Substanz enthält ausser Spuren von anorganischen Salzen immer Levulose, die beim Erhitzen von Inulin mit Wasser gebildet wird. Ich versuchte nun Anfangs beide aus dem Niederschlage zu entfernen durch Auswaschen des auf einen Filter befindlichen Inulins mit kaltem Wasser. Allein das Inulin legt sich auch bei vorsichtigem Umrühren als zähe, schleimige Masse am Filter und besonders in dessen unterem Theile fest und macht das Auswaschen unmöglich; ausserdem tritt sehr rasch ein unangenehmer, von eintretender Gährung herrührender Geruch auf, wenn feuchtes Inulin an der Luft (resp. auf dem Filter) liegt. Ich brachte deshalb die breiige Masse, von welcher die letzte Mutterlauge abgehoben war, in schmale Glascylinder, rührte dieselbe zuerst mit sehr verdünntem, später mit 93 $^0/_0$gem Alkohol an, liess absitzen, hob den Alkohol ab und wiederholte dieses Verfahren, bis eine Probe des Inulins, unter der Luftpumpe vom Alkohol befreit, in Kalilauge gelöst, Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte. Hierauf wurde es in's Vacuum über Schwefelsäure gebracht in Portionen von 40 bis 50 g. Bei täglichem Wechsel der Schwefelsäure war dasselbe nach ca. 3 Tagen völlig trocken und der Geruch des Alkohols

verschwunden. Bei Versuchen, bei denen es von Wichtigkeit war, dass der Substanz keine Spur von Alkohol mehr anhaftete, wurde dieselbe noch fein gepulvert und längere Zeit auf 100° erhitzt.

Hat man sich auf die angegebene Weise überzeugt, dass das Inulin frei von Zucker ist, so rührt man zweckmässig dasselbe nochmals mit einer Mischung von Alkohol und Aether an; es setzt sich dann rascher und viel dichter ab, kann besser von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden und trocknet dann natürlich auch rascher.

Das Inulin, welches ich von E. Merck erhielt, war wohl frei von Stärke, löste sich aber nicht ohne Rückstand in Wasser; die concentrirte Lösung desselben war meist gelb gefärbt und enthielt Zucker. Dieses Material wurde deshalb nach der beschriebenen Methode gereinigt.

Physikalische Eigenschaften.

Das so dargestellte Inulin ist ein blendend weisses, dem Stärkmehl ähnliches, geschmack- und geruchloses Pulver, das unter dem Mikroscope betrachtet, als eine Aneinanderhäufung von äusserst kleinen Kügelchen erscheint. Ueberschichtet man eine wässrige Lösung desselben vorsichtig mit Alkohol und lässt einige Tage ruhig stehen, so erhält man sehr hübsch ausgebildete sog. Sphärokrystalle, deren Form und Eigenschaften von Sachs[1] und Prantl genauer untersucht wurden.[2]

Ueber die Natur des zuerst von Payen beschriebenen durchscheinenden, hornartigen Inulins haben Dubrunfaut, Prantl und Dragendorff verschiedene Ansichten geäussert. Dubrunfaut meint, dass der Uebergang des gummösen Inulins in die körnige Form auf einer Wasseraufnahme („en s'hydratant") beruhe; nach Prantl unterscheiden sich die beiden Erscheinungsformen des Inulins einfach durch die mehr oder weniger dichte Aneinanderlagerung der einzelnen Kügelchen; Dragendorff endlich nimmt eine „krystallinisch-schwerlösliche und eine amorphleichtlösliche Modification des Inulins" an.

---

[1] Bot. Ztg. 1864. 77.

[2] Wenn Cl Marquart den Inulin-Kügelchen Integumente zuschreibt, welche beim Auflösen des Inulins in kochendem Wasser als zarte Häutchen zurückbleiben, so dürfte diese Angabe weniger seiner „schöpferischen Phantasie" zu verdanken sein, wie Prantl meint, als vielmehr seiner Darstellungsweise. Er behandelte nämlich zu Brei zerriebene Dahlia-Knollen auf einem Siebe mit Wasser; die ablaufende milchige Flüssigkeit liess er gefrieren und aufthauen, worauf der gebildete Niederschlag ausgewaschen wurde. Dass nun beim Auflösen dieses Niederschlages in heissem Wasser „durchsichtige zarte Fäden und noch zärtere Häutchen" zurückblieben, ist nicht zu verwundern, da bei der geschilderten Darstellung eine Verunreinigung des Inulins durch Pflanzenfasern resp. Membranen unausbleiblich ist.

Bei der von mir angewendeten Darstellungsweise wurde nur zweimal das Inulin beim Trocknen im Vacuum gummiartig; die Vermuthung, dass diese Beschaffenheit von einem Zuckergehalte der betr. Masse herrühre, erwies sich nicht stichhaltig; im ersten beobachteten Falle konnte wohl eine Spur Zucker nachgewiesen werden, im zweiten dagegen durchaus nicht. Nach 24stündigem Stehen über frischer Schwefelsäure im Vacuum waren die compakten Stücke, in welche das betr. Inulin beim Trocknen zerfallen war, an ihrer Oberfläche fast völlig weiss und undurchsichtig geworden. Nach dem Zerkleinern derselben nahm dann die ganze Masse die letzteren Eigenschaften an.

Auf Grund dieser Beobachtung im Zusammenhange mit der Thatsache, dass man das gummiartige Inulin immer dann erhält, wenn man eine Lösung desselben eindickt, glaube ich die hornartige Modification lediglich für ein stark wasserhaltiges Inulin erklären zu dürfen, das beim raschen, aber unvollständigen Trocknen zu Klumpen sich vereinigt (ähnlich wie Eisenoxyd- oder Kieselsäure-Hydrat).

Dass das Inulin in hervorragender Weise die Eigenschaft besitzt, sog. übersättigte Lösungen zu bilden, sowie, dass man aus solchen Lösungen den grössten Theil desselben durch Gefrieren zur Ausscheidung bringen kann, wurde schon gelegentlich der Darstellung erwähnt.

Das specifische Gewicht der wasserfreien Substanz ist nach Dubrunfaut 1,462, nach Dragendorff 1,470. Ich fand 1,3491.[1]

Die beträchtlichen Differenzen in den Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens sind wahrscheinlich zurückzuführen auf den verschiedenen Grad der Reinheit und verschiedenen Wassergehalt des Inulins, welches zur Herstellung der Versuchslösungen benützt wurde, ferner auf den erschwerenden Umstand, dass man mit sehr verdünnten Lösungen operiren muss, wenn man mit rein wässriger Lösung das Drehungsvermögen bestimmen will. Die Anwendung heisser concentrirter Lösungen halte ich nicht für statthaft, weil dabei nach meinen Erfahrungen eine (wenn auch geringe) Zuckerbildung unvermeidlich ist. Zugleich kommt noch die früher besprochene Erscheinung des Opalisirens der Inulinlösung in Betracht.

Bouchardat bezeichnet — 26,16° als das specifische Drehungsvermögen der Substanz, fügt aber nicht hinzu, ob das betr. Inulin bei 100° getrocknet war, und ob er Natronlicht anwendete, d. h. ob $[\alpha]_D$ oder $[\alpha]_j = -26{,}16°$.

Dubrunfaut ermittelte für das lufttrockene Inulin, dem er die Formel $C_6 H_{10} O_5 + 1^1/_2 H_2 O$ gibt, $[\alpha]_j = -38{,}43°$ und

[1] Bezogen auf Wasser von 4°.

berechnete hieraus für die wasserfreie Substanz $[\alpha]_j = -44{,}9^0$. Dieses Resultat kann nicht richtig sein, weil Dubrunfaut von der irrigen Voraussetzung ausgeht, dass dem lufttrockenen Inulin eine bestimmte Zusammensetzung zukomme.

Nach Dragendorff[1] soll bei 20° C $[\alpha]_j = -34{,}42^0$ sein; da er aber seinen Versuch bei Natronlicht anstellte, ist nicht $[\alpha]_j$, sondern $[\alpha]_D = -34{,}42^0$.

Prantl, der dem verwendeten Inulin einfach das Prädikat „rein" beilegt, gibt $\alpha = -72{,}42^0$ an.

Lescoeur und Morelle fanden für wasserfreies Inulin aus

Inula	$[\alpha]_D = -36^0\ 56'$
Dahlia	$[\alpha]_D = -36^0\ 57'$
Cichorium	$[\alpha]_D = -36^0\ 18'$

Von allen diesen Bestimmungen sind nur die zuletzt angeführten und jene von Dragendorff brauchbar.

Ich führte 3 Bestimmungen mit dem Wild'schen Polaristrobometer aus und erhielt folgende Resultate:

Inulin aus	gr. Subst. b. 100° getr.	gelöst in ccm H_2O	dm Röhrenlänge	Temp.	Beobacht. Ablkg.	berechnet f. $[\alpha]_D$
Inula	1,5122	100	2,2	23° C	1,22	36° 40′
Dahlia	0,9172	100	2,2	20° C	0,75	37° 9′
Dahlia	0,8728	50	2,2	20° C	1,31	34° 6′

Zu den beiden ersten Versuchen wurde das Inulin in heissem Wasser gelöst und die Lösung nach dem Erkalten auf 100 ccm. verdünnt; beim 3. Versuche löste ich das Inulin zunächst in möglichst wenig kalter Kalilauge und verdünnte dann auf 50 ccm.

Die etwas höheren Resultate der ersteren Bestimmungen können dadurch herbeigeführt worden sein, dass beim Erhitzen des Inulins mit Wasser eine geringe Zuckerbildung stattfand. Im Uebrigen stimmen dieselben sehr nahe mit den von Lescoeur und Morelle gegebenen Zahlen überein.

Dass das Inulin diffusionsfähig ist, haben Prantl und Dragendorff durch ihre bezüglichen Versuche bewiesen.

Zusammensetzung.

Für das Inulin sind bisher 3 verschiedene Formeln aufgestellt worden.

Mulder, Dubrunfaut und Dragendorff gaben dem wasserfreien Inulin die Formel $C_6H_{10}O_5$. Mulder erhielt aber bei seinen Analysen den Kohlenstoffgehalt um 0,3—0,6% höher, als er auf Grund dieser Formel sein sollte.

---

[1] Materialien etc. S. 71.

Dubrunfaut, dessen Zahlenangaben (Mittelwerth aus 3 Analysen) am genauesten der Zusammensetzung $C_6 H_{10} O_5$ entsprechen, gibt leider nicht die geringste Andeutung über die Art der Darstellung und Reinigung seines Präparates.

Parnell und Crookewit berechneten aus ihren Analysen für das Inulin aus Dahlia die Formel $C_{24} H_{42} O_{21}$ ($= 4C_6 H_{10} O_5 + H_2 O$); dem Inulin aus Inula dagegen schreibt Crookewit die Zusammensetzung $C_{48} H_{82} O_{41}$ ($= 8C_6 H_{10} O_5 + H_2 O$) zu.

Die Analysen Anderson's,[1] der dieses Kohlenhydrat aus Manna von Eucalyptus dumosa dargestellt hatte, ergaben dieselben Zahlen, wie die Parnell's.

Die Resultate von Wosskressensky, der zu der Formel $C_{12} H_{19} O_7$ gelangte, dürften wohl keine weitere Beachtung verdienen.

Nach Dubrunfaut soll ferner das Inulin bei 10° in trockener Luft der Formel $C_6 H_{10} O_5 + {}^1/_2 H_2 O$ entsprechen, während bei einem Hygrometerstande von 40° die Zusammensetzung $C_6 H_{10} O_5 + 1{}^1/_2 H_2 O$ wäre. Beides bestreitet Dragendorff.

Um zunächst die Angabe Dubrunfaut's im Betreff des Hydrates zu prüfen, versuchte ich kleine Proben unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure bis zur Annahme eines constanten Gewichtes zu trocknen, um es dann zu analysiren. Es war jedoch äusserst schwer, constantes Gewicht zu bekommen, und die Proben, deren Gewicht bei 2 aufeinander folgenden Wägungen dasselbe geblieben war, ergaben bei der Analyse sehr wechselnde Zahlen z. B. 42,35 % C, 41,22 % C, 40,13 % C.

Hieraus dürfte schon geschlossen werden, dass dem über Schwefelsäure getrockneten Inulin eine bestimmte Zusamensetzung nicht zukomme.

Zur Vergleichung der angeblich verschiedenen Inulin-Sorten aus Dahlia und Inula wurden Proben von beiden mit einander in's Vacuum gebracht und bei täglicher Erneuerung der Schwefelsäure die Zu- resp. Abnahme bestimmt.

Die Ergebnisse von 2 Versuchen sind in folgender Tabelle zusammengestellt („+" bedeutet Zunahme, „—" Abnahme); in der 1. Rubrik steht die Zeit, welche zwischen 2 aufeinander folgenden Wägungen verfloss.

Std.	Inulin aus Dahlia		Inula
46.	+ 0,98 %	+ 1,00 %	+ 1,28 %
25.	— 0,30 „	— 0,18 „	— 0,44 „
23.	+ 0,38 „	+ 0,21 „	+ 0,30 „
24.	— 1,65 %	— 1,84 %	— 1,78 %
24.	+ 0,81 „	+ 0,65 „	+ 0,90 „

[1] Journ. f. pr. Chemie. 47. 449.

Die gleichmässige Zu- und Abnahme der 3 unter den gleichen Bedingungen befindlichen Proben beweist, dass das Inulin bei gewöhnlicher Temperatur je nach den äusseren Verhältnissen sehr leicht seinen Feuchtigkeitsgehalt ändert d. h. sehr hygroscopisch ist und somit bei gewöhnlicher Temperatur auch in trockener Luft keine bestimmte Zusammensetzung besitzt, wie Dubrunfaut behauptet.

Dagegen nimmt das Inulin bei 100° sehr leicht constantes Gewicht an. Weder durch Erhitzen auf 110—130° noch durch Ueberleiten von Wasserstoffgas während des Erwärmens in der Liebig'schen Trockenröhre kann aus der bei 100° getrockneten Substanz noch Wasser entfernt werden.

Das aus Inula dargestellte Inulin verhält sich in dieser Beziehung genau so wie das aus Dahlia; beide haben die gleiche Zusammensetzung. Dies beweisen folgende Analysen:

		Subst.	C O_2.	H_2O.	% C.	% H.
Getrocknet b. 100°.	D.[1]	0,1137	0,1823	0,0695	43,71	6,78
		0,0990	0,1588	0,0606	43,73	6,79
		0,2147	0,3445	0,1263	43,75	6,53
	In.	0,1616	0,2577	0,0961	43,50	6,60
		0,2443	0,3918	0,1431	43,71	6,50
		0,2488	0,3990	0,1460	43,72	6,51
Getrocknet b. 110 bis 130° im H-Str.	D.	0,1974	0,3188	0,1167	44,04	6,56
	In.	0,1451	0,2339	—	43,96	—
		0,1777	0,2859	0,1045	43,87	6,53
		0,2382	0,3824	0,1356	43,78	6,32
	D.	0,2345	0,3769	0,1390	43,83	6,56
				Mittel hieraus:	43,78	6,56

Die ersten 10 Verbrennungen wurden ausgeführt mit Kupferoxyd, die letzte mit chromsaurem Blei.

	Berechnet: % C	% H
für $C_6H_{10}O_5$	44,44	6,17
$C_{24}H_{42}O_{21}$	43,24	6,30
$C_{36}H_{62}O_{31}$	43,63	6,26

Die angeführten Analysen stimmen nahe überein mit den von Parnell mitgetheilten (im Mittel 43,97 % C 6,38 % H), sowie mit denen von Crookewit (für Dahlia im Mittel 43,96 % C

[1] „D" bedeutet Dahlia-Inulin
„In" bedeutet Inula-Inulin.

6.23 % H); diese Resultate würden entsprechen der Formel $C_{36} H_{62} O_{31}$ und nicht der von Parnell angenommenen $C_{24} H_{42} O_{21}$.

Dragendorff machte nun zuerst darauf aufmerksam, dass das Inulin auch bei sorgfältigster Reinigung immer etwas Stickstoff und anorganische Substanz enthält, deren Menge von der Darstellungsweise abhängig ist.

Auch das von mir analysirte Präparat gab Stickstoffreaktion und hinterliess beim Glühen Spuren von Asche. Bei dem Versuche, beide quantitativ zu bestimmen, erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,7082 gr des bei 100° getrockneten Inulins lieferten 0,0123 gr Pt Cl_6 $(NH_4)_2$.

II. 0,9419 gr des bei 100° getrockneten Inulins gaben 0,011 gr. Pt Cl_6 $(NH_4)_2$.

III. 1,6538 gr der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0005 gr Asche.

IV. 2,5548 gr des bei 100° getrockneten Inulins gaben 0,0013 gr Asche.

		I.	II.	III.	IV
Gefunden:	N	0,10 %	0,07 %	—	—
	Asche	—	—	0,03 %	0,05 %

Die Asche löst sich ohne Entwicklung von Kohlensäure in Salpetersäure und besteht aus phosphorsaurem Kalk.

Dragendorff gibt ferner an, dass dem Inulin in der Regel der sog. Synantherenschleim beigemengt sei, dass man aber diesen zusammen mit Albuminaten etc. entfernen könne durch fraktionirte Fällung mit Alkohol, worin derselbe schwerer löslich sein soll als Inulin.

Ich konnte aber weder durch wiederholtes Lösen in heissem Wasser und Wiederfällen mit Alkohol, noch auch durch fraktionirte Fällung mit Alkohol ein völlig stickstofffreies Präparat bekommen, wie folgende Analysen zeigen:

I. Eine Portion des Inulins, das zu obigen Analysen benützt worden war,[1] wurde noch zweimal in heissem Wasser gelöst und durch Alkohol wieder gefällt. Der bei der 2. Fällung erhaltene Niederschlag wurde mittelst Alkohol vom beigemengten Zucker befreit und getrocknet.

0,1975 gr der bei 100° getrockneten Substanz lieferten dann 0,3155 gr. CO_2 und 0,1129 gr H_2O.

II. Eine Lösung von 1 Theil Inulin in 10 Theile Wasser wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt; von dem nach kurzer Zeit entstandenen Niederschlage wurde abfiltrirt; aus dem Filtrate schied sich bei 24stündigem Stehen bei weitem der grösste Theil des gelösten Inulins aus. Der gebildete Niederschlag

[1] Die wässrige Lösung desselben blieb auf Zusatz von Bleiessig klar

wurde wie gewöhnlich vom Zucker gereinigt und zur Stickstoffbestimmung benützt.

a) Aus 0,4385 gr der bei 100° getrockneten Substanz erhielt ich 0,0038 gr Pt Cl_6 $(NH_4)_2$.

b) 0,5648 gr des bei 100° getrockneten Inulins gaben 0,0043 gr Pt Cl_6 $(NH_4)_2$.

III. Das Filtrat von der letzten Fällung lieferte nach dem Vermischen mit dem doppelten Volumen Alkohol noch einen ganz schwachen Niederschlag, der ebenfalls beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak entwickelte.

0,1962 gr des bei 100° getr. Inulins gaben 0,3159 gr CO_2 und 0,1123 gr H_2O.

Es wurden also gefunden:

	I.	II	III.
C	43,56	—	43,90
H	6,32	—	6,37
N	—	a) 0,05 b) 0,04	—

Der Aschengehalt des analysirten Inulins ist so gering, dass er bei Feststellung der Formel ohne Weiteres vernachlässigt werden darf.

Wenn man aus der höchsten gefundenen Stickstoffmenge (0,10 %) nach einer Analyse von Liebig[1] die entsprechenden Quantitäten von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff berechnet, welche in dem als Verunreinigung jedenfalls vorhandenen Eiweisskörper enthalten sind, so ergibt sich, dass das betreffende Inulin 0,61 % des Protëinstoffes enthält. Durch entsprechende Umrechnung erhält man dann für das reine Inulin 43,72 % C und 6,56 % H, d. h. Zahlen, welche mit dem oben angegebenen Mittel aus sämmtlichen Analysen fast genau übereinstimmen.

Es ist demnach die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ $(= 6C_6H_{10}O_5 + H_2O)$ als der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung des reinen Inulins zu betrachten.

Lescoeur und Morelle, welche sich die Aufgabe gestellt hatten, die Identität der aus verschiedenen Pflanzen dargestellten Inuline zu beweisen, geben in ihrer Abhandlung keine Formel für dasselbe.

Verhalten bei höherer Temperatur.

Schon Payen und Braconnot führen an, dass das Inulin beim Erhitzen schmelze ohne Gewichtsabnahme unter Bildung einer in Wasser und Weingeist löslichen Zucker- resp. gummiartigen Masse. Dies geschieht nach Payen bei 180°, nach Dubrunfaut bei 190°, nach Prantl bei 165°. Der Letztere zog aus dem

[1] Gmelin, Hdbch. d. org. Ch. IV. 3. 2361.

Schmelzprodukte mittelst Alkohol eine gummiartige, sehr süss schmeckende Substanz („Pyroinulin“) aus, welche Fehling'sche Lösung nicht reducirte. Der Rückstand soll unverändertes Inulin sein. Analysen von beiden Körpern sind nicht angegeben.

Bei meinen Versuchen schmolz das Inulin nicht genau bei 165°, immer aber zwischen 160 und 170°. Die kalische Lösung der geschmolzenen Masse reducirte Fehling's Lösung. Eine genauere Untersuchung der beim Schmelzen entstehenden Produkte wurde nicht vorgenommen. Bei längerem (mehrtägigem) Erwärmen auf 100°, rascher beim Erhitzen auf 130° wurde das Inulin häufig gelb ohne Gewichtsveränderung.

Verhalten gegen Fermente.

Durch Diastase wird das Inulin nach den übereinstimmenden Bemerkungen von Payen, Bouchardat und Dragendorff nicht verändert.

Dagegen soll nach Payen mit Hefe in Wasser vertheiltes Inulin gähren wie Zucker, jedoch viel langsamer; dasselbe behauptet Liebig, während Bouchardat und Dubrunfaut die direkte Gährungsfähigkeit in Abrede stellen. Dragendorff[1] schliesst aus seinen Versuchen, dass „eine geringe Einwirkung der Hefe auf Inulin statt hat, dass aber die Gährung sehr langsam fortschreitet und nur sehr unvollständig bleibt“.

Da nun alle gährungsfähigen Kohlenhydrate, welche nicht die Formel $C_6H_{12}O_6$ haben, durch die Hefe zunächst in Körper von der Formel $C_6H_{12}O_6$ verwandelt werden, bevor sie in Gährung übergehen, da es ferner äusserst unwahrscheinlich war, dass das Inulin eine Ausnahme von dieser Regel machen würde, liess sich die Frage, ob das Inulin durch Hefe in Gährung versetzt werden könne, in folgender Weise modificiren:

„Wird das Inulin durch den invertirenden Bestandtheil der Hefe („Invertin“) in Zucker verwandelt?“

Zur Beantwortung dieser Frage stellte ich Invertin nach der Vorschrift von Barth[2] dar; die wässrige Lösung desselben gab mit heisser Fehling'scher Lösung einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich bei weiterem Erhitzen des Gemisches nicht veränderte. Es wurden dann 3 Proberöhrchen, von denen das 1. eine Lösung von reinem Rohrzucker mit Invertinlösung, das 2. eine wässrige Inulinlösung mit Invertin, das 3. die reine wässrige Inulinlösung enthielt, $^1/_2$ Stunde auf 40° erhitzt. Nach dieser Zeit reducirte der Inhalt des 1. Röhrchens Fehling'sche Flüssigkeit sehr stark, wogegen die Flüssigkeiten in 2 und 3 nur (gleich

[1] Materialien etc. S. 93.
[2] Ber. d. d. chem. Ges. XI. 474.

geringe) Spuren einer Reduktion hervorriefen. Das Invertin war also inversionsfähig, dagegen wurden aus Inulin schon durch Wasser allein bei 40° Spuren von Zucker gebildet. Nachdem ich mich hierauf überzeugt hatte, dass die Invertinlösung aus Rohrzucker schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in ganz kurzer Zeit Dextrose und Levulose bildet, liess ich eine wässrige Inulinlösung einerseits mit verdünnter, andererseits mit concentrirter Invertinlösung bei gewöhnlicher Temparatur stehen, konnte aber selbst nach 12 Stunden keinen Zucker nachweisen.

Dieses Resultat bestätigt also die Angabe von Bouchardat und Dubrunfaut, dass das Inulin durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden kann, wenn es nicht vorher durch die Einwirkung einer Säure in Zucker übergeführt wurde.

Anmerkung. Die Vermuthung O. Loew's,[1] dass das Invertin Barth's in Folge seiner Darstellungsweise mit Pflanzenschleim verunreinigt sein müsse, konnte ich an meinem Präparate bestätigen. Wie schon erwähnt, schied das ursprüngliche Präparat aus Fehling'scher Lösung kein Kupferoxydul ab; nachdem jedoch die wässrige Lösung desselben mit 5 %ger Schwefelsäure 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht worden war, enthielt sie eine verhältnissmässig beträchtliche Quantität Zucker, die nach 4stündigem Erhitzen noch bedeutend grösser geworden war.

Verhalten gegen Metallsalzlösungen.

Ueber das Verhalten des Inulins in dieser Beziehung finden sich Notizen von Payen, Crookewit, Prantl und Dragendorff.

Wässrige Lösungen von Kupfervitriol, salpetersaurem Quecksilberoxyd, Silber- und Goldoxyd werden nach Payen durch wässriges Inulin nicht gefällt.

Crookewit will eine Reduktion von Blei-, Kupfer- und Silber-Salzen durch warmes wässriges Inulin beobachtet haben.

Nach Prantl reducirt Inulin Fehling'sche Lösung nicht, wenn man dasselbe in der letzteren unter Erwärmen löst, während ammoniakalische Silberlösung stark reducirt wird. Die letztere Beobachtung machte auch Dragendorff.

Die Angabe Prantl's im Betreff der Silberlösung und der Fehling'schen Flüssigkeit ist richtig; in allen Fällen, wo es sich um eine Prüfung des Inulins auf einen etwaigen Zuckergehalt handelt, dürfte es sich indess empfehlen, das Inulin nicht direkt in der Fehling'schen Mischung zu lösen, sondern dasselbe in Kalilauge, worin es sehr leicht löslich ist, aufzunehmen und diese Flüssigkeit mit der Fehling'schen Lösung zu erwärmen.

---

[1] Journ. f. pr. Ch. N. F. 17. 419.

Goldchlorid wird nach Dragendorff in der Kälte nicht reducirt. In der Wärme erfolgte bei einem von mir angestellten Versuche sehr rasch starke Reduktion; bei gewöhnlicher Temperatur entstand selbst nach mehreren Tagen kein Niederschlag.

Eine Zersetzung von Platinchlorid und Quecksilberchlorid fand weder in der Wärme noch bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Umwandlung in Levulose.

Crookewit hatte behauptet, dass das Inulin durch 15stündiges Kochen mit Wasser vollständig in nicht krystallisirbaren Zucker übergeführt werde.

Die Richtigkeit dieser Angabe wurde dann bestritten von Dubrunfaut und Prantl, und zwar mit vollem Rechte, wie folgender Versuch zeigt.

Ich kochte 15 gr Inulin mit 90 gr Wasser 45 Stunden im Kolben am Rückflusskühler; die Lösung färbte sich rasch gelb und wurde später ganz dunkel. Beim Verdampfen blieb ein völlig fester, brauner Rückstand, von dem sich in absolutem Alkohol beim Erwärmen nur ein minimaler Antheil mit rother Farbe löste. Der ungelöste Rückstand zeigte alle Eigenschaften des Inulins.

Nach Dubrunfaut ist die Saccharification eine vollständige, wenn man Inulin „in Wasser sehr lange auf 100° ohne Kochen“ (d. h. wohl in zugeschmolzener Röhre) erhitzt. Den hierdurch gebildeten Zucker erklärt er auf Grund seiner Eigenschaften für identisch mit dem Fruchtzucker, scheint denselben aber nicht analysirt zu haben.[1]

Dragendorff bestätigt im Allgemeinen diese Bemerkungen Dubrunfaut's, fügt aber noch hinzu, dass neben dem in Alkohol löslichen Zucker eine zweite in starkem Alkohol schwer lösliche Substanz entstehe, das sog. Levulin, welches mit dem Inulin isomer bezw. polymer sein soll. Die Darstellung dieses Körpers geschehe am besten durch 40—45stündiges Erhitzen von 1 Theil Inulin mit 4 Theile Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100°.

Ich erhitzte nun 15 gr. Inulin mit 75 gr. Wasser in einem zugeschmolzenen Kolben auf 100°. Nach 40stündigem Erwärmen verdampfte ich die gelb gefärbte Flüssigkeit und liess den dadurch erhaltenen klaren Syrup 24 Stunden in Schnee resp. Kältemischung unter häufigem Schütteln stehen; hiebei bildete sich keine Spur einer krystallisirten oder amorphen Ausscheidung. Der betreffende Syrup konnte also weder krystallisirbaren Zucker noch unverändertes Inulin in irgend erheblicher Menge enthalten. Beim Vermischen des Syrups mit dem doppelten Volumen absoluten

---

[1] Wenigstens heisst es in der betr. Abhandlung: „Le sucre d'inuline sec a bien pour formule $C_{12} H_{12} O_{12}$.

Alkohols entstand eine ganz schwach getrübte, rothgelbe Lösung. Die gebildete flockige Ausscheidung war unwägbar. Die filtrirte alkoholische Lösung liess ich über Schwefelsäure verdunsten, entfernte aus dem Syrup durch längeres Erhitzen auf 100° völlig den Alkohol und analysirte dann den klaren gelben Rückstand.

I. 0,2844 gr der bei 100° getr. Substanz gaben 0,4209 gr CO_2 und 0,1782 gr H_2O.

II. 0,0786 gr der bei 100° getr. Substanz gaben 0,1166 gr CO_2 und 0,0492 gr H_2O.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$:
C	40,33	40,45	40,00
H	6,96	6,94	6,66

Diese Resultate machten es wahrscheinlich, dass der analysirte Zucker noch etwas von dem Levulin Dragendorff's oder geringe Mengen von unverändertem Inulin enthielt. In der That löste sich der betreffende Zucker zwar leicht und vollständig in kaltem Wasser, aber nicht ganz klar in absolutem Alkohol. Der ungelöste Rückstand war freilich sehr gering. Der Zucker, welcher hierauf durch Verdunsten der alkoholischen Lösung gewonnen wurde, hatte die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$.

0,107 gr der bei 100° getr. Substanz gaben 0,1574 gr CO_2 und 0,0662 gr H_2O.

	Gefnnden:	Berechnet:
C	40,09	40,00
H	6,87	6,66

Es war also unter den angegebenen Bedingungen fast nur Zucker, das Levulin dagegen höchstens spurenweise entstanden.

Der auf diese Weise dargestellte Zucker besitzt nun die Eigenschaften, welche Dubrunfaut[1] der von ihm aus Invertzucker isolirten Levulose zuschreibt.

Derselbe ist durchaus nicht krystallisationsfähig; ich liess eine wässrige Lösung desselben langsam über Schwefelsäure verdunsten und erhielt dabei nur einen klaren, hellgelben dicken Syrup.

Als ich eine Lösung von 1 Theil des Zuckers in 12 Theile Wasser mit 1 Theil gebrannten Kalk versetzte, erstarrte nach kurzem Schütteln die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Kleister, welcher von der schwerlöslichen Kalkverbindung des Zuckers gebildet wurde.

Wenn man diesen Kleister einige Tage stehen lässt, so sondert sich derselbe allmählich in eine klare gelbe Flüssigkeit und einen nach und nach schwächer werdenden, flockigen Niederschlag: durch Kohlensäure kann man dann aus der Flüssigkeit nur mehr einen

[1] Comptes rendus 42. 902.

Theil des Kalks entfernen. Es ist also eine Säure entstanden, deren Bildung der von Peligot[1] angegebenen Entstehung der Glucinsäure analog ist.

Ausserdem reducirt der betr. Zucker Fehling'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur und lässt sich durch Hefe in Gährung versetzen.

Für das specifische Drehungsvermögen der Levulose sind von den einzelnen Beobachtern sehr verschiedene Werthe gegeben worden.

Dubrunfaut[2] fand für die aus Invertzucker isolirte Levulose $[\alpha]_j = -106^0$ bei 14^0 C. Dragendorff[3] erhielt für Levulose, welche aus Inulin durch Erhitzen mit Wasser dargestellt, vor der Benützung zur Polarisationsbestimmung aber mit Thierkohle entfärbt worden war, folgende Zahlen:

I. $[\alpha]_j = -130{,}7^0$ b. 22^0 C.
II. $[\alpha]_j = -82{,}9^0$ b. 22^0 C.
III. $[\alpha]_j = -136{,}36^0$ b. 15^0 C.

Bei einem anderen Versuche,[4] zu welchem er Levulose verwendete, die aus Inulin durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure entstanden war, bekam er $[\alpha]_j = -107{,}16^0$.

Aus den Daten, welche Prantl[5] über seine Bestimmung des Drehungsvermögens anführt, berechnet sich nicht die von ihm gegebene Zahl -103^0, sondern $-427{,}3^0$, wenn man der Berechnung die von Dubrunfaut und Dragendorff benützte und nach Landolt[6] einzig richtige Formel: $[\alpha] = \frac{\alpha}{l\ \varepsilon\ d}$ zu Grunde legt.

Im Uebrigen kann seine Bestimmung schon deshalb nicht zum Vergleiche benützt werden, weil er weder Temperatur, noch die Art der Beleuchtung seines Apparates angibt.

Ich machte 2 Versuche mit dem Wild'schen Polaristrobometer bei Natronlicht, bestimmte also $[\alpha]_D$.

I. Versuch. $\alpha = 2^0$ (Mittel aus 10 Ablesungen); $l = 2^{dm}$; $\varepsilon = \frac{1{,}067}{100.\,d}$;

hieraus $[\alpha]_D = -93{,}72^0$ b. 14^0 C.

II. Versuch. $\alpha = 3{,}57^0$ (Mittel aus 10 Ablesungen); $l = 1^{dm}$; $\varepsilon = \frac{3{,}86}{100.\,d}$;

hieraus $[\alpha]_D = -92{,}49^0$ b. 13^0 C.

Zu Versuch II war derselbe Zucker gewonnen worden, von dem obige Analyse gemacht wurde; der bei Versuch I benützte

---

[1] Ann. Ch. Ph. 30. 76. [2] Comptes rendus 42. 903. [3] Materialien etc. S. 75. [4] S. 105. [5] Das Inulin. S. 24. [6] Das opt. Drehungsvermögen. S. 47. Braunschweig. 1879.

war ganz auf die gleiche Weise (also ohne Behandlung mit Thierkohle) dargestellt worden.

Nun ist aber nach Landolt[1]

$$[\alpha]_j \text{ annähernd} = [\alpha]_D \cdot 1{,}129.$$

Demnach wäre für V I $[\alpha]_j = -105{,}8^0$

„ V II $[\alpha]_j = -104{,}4^0$.

Weit rascher als beim Erhitzen mit Wasser vollzieht sich die Umwandlung in Levulose bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Inulin. Dieselbe erfolgt schon in der Kälte in verhältnissmässig kurzer Zeit.

0,7156 gr Inulin wurden mit 3 ccm verdünnter Salzsäure und 20 ccm Wasser versetzt; nach 8 Tagen wurde die klare Flüssigkeit auf 50 ccm verdünnt und in derselben durch Titration mit Fehling'scher Lösung 0,755 gr Zucker gefunden. Es waren folglich 0,692 gr Inulin oder 96,7 % in Zucker verwandelt worden.

Dass der so gebildete Zucker ebenfalls Levulose ist, unterliegt keinem Zweifel.

Oxydation mit Salpetersäure.

Nach V. Rose soll bei der Oxydation von Inulin mit verdünnter Salpetersäure „Aepfel-, Oxal- und Essig-Säure, aber keine Spur von Milchzuckersäure" (d. i. Schleimsäure) entstehen, eine Angabe, welche sich in den meisten späteren Abhandlungen über Inulin ohne jeden bestätigenden oder kritisirenden Beisatz wiederholt findet.

Dragendorff erhielt als Hauptprodukt der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure Oxalsäure, während nebenbei in geringer Menge Zuckersäure sich bilden soll. Derselbe führt jedoch für seine letztere Behauptung keinerlei analytische Belege an und scheint überhaupt nur aus der Krystallform eines von ihm in geringer Menge erhaltenen Kalisalzes auf die Anwesenheit von Zuckersäure geschlossen zu haben.

Ueber die Oxydation der reinen Levulose, in welche das Inulin bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure jedenfalls zunächst übergeht, liegt lediglich die Arbeit Hornemann's[2] vor, welcher aus der Levulose Traubensäure erhalten zu haben angibt.

In den verschiedenen Lehrbüchern und Handwörterbüchern sind als Oxydationsprodukte des Inulins bezw. der Levulose neben Oxalsäure meistens Zuckersäure und Traubensäure bezeichnet.[3]

---

[1] Das opt. Drehungsvermögen. S 43. [2] Journ. f. pr. Ch. 89. 283. [3] Die Bemerkung Edm. v. Lippman's (Der Zucker etc Wien 1878. S. 8), dass aus der Levulose durch Oxydation Aposorbinsäure entstehe, beruht wohl nur auf einer falschen Auffassung der betr. Stelle in Fittig's Abhandlung „Ueber die Constitution der Kohlenhydrate" S. 25.

Meine Versuche haben nun ergeben, dass das Inulin durch verdünnte Salpetersäure weder zu Essigsäure noch zu Aepfelsäure oder Zuckersäure oxydirt wird, sondern vielmehr zu Ameisensäure, Oxalsäure, Traubensäure, Glycolsäure (und wahrscheinlich auch Glyoxylsäure).

I. Versuch.

71 gr des nach dem früher angegebenen Verfahren dargestellten, reinen, lufttrockenen Inulins wurden zunächst 20 Stunden lang auf 100° erhitzt, um sicher jede Spur etwa anhaftenden Alkohols zu entfernen und dann mit 213 gr Salpetersäure (vom specifischen Gewicht 1,2) im Wasserbade auf 60° erhitzt. Nur im Anfange trat ziemlich starke Reaktion ein, welche bald einer langsamen, schwachen Gasentwicklung Platz machte. Nach ca. 8tägigem Erhitzen hörte auch diese auf und die Flüssigkeit färbte sich rasch ganz braunroth. Eine qualitative Prüfung ergab, dass in der Flüssigkeit noch viel Zucker, dagegen keine Salpetersäure mehr vorhanden war, wesshalb nochmals 60 gr Salpetersäure zugesetzt wurden. Nach abermaligem 3tägigem Erhitzen enthielt die Flüssigkeit neben wenig Salpetersäure wohl noch ziemlich viel Zucker, aber auch schon beträchtliche Mengen von Oxalsäure, so zwar, dass sich beim Erkalten der Flüssigkeit eine reichliche Krystallisation von Oxalsäure bildete.

Um zu constatiren, ob bei der Oxydation flüchtige organische Säuren entstanden waren, wurde ca. $^1/_5$ der farblosen Flüssigkeit zuerst mit soviel kohlensaurem Kali versetzt, dass ungefähr die darin vorhandene Salpetersäure neutralisirt werden konnte und dann nach Zugabe des doppelten Volumens Wasser der Destillation unterworfen.

Das farblose klare Destillat roch nach salpetriger Säure; ausserdem reducirte dasselbe aber auch ammoniakalische Silberlösung und schied nach der Neutralisation mit kohlensaurem Natron beim Erwärmen mit Quecksilberchlorid eine reichliche Menge von Calomel ab, welche Reaktionen mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Ameisensäure schliessen lassen.

Der grösste Theil des Destillates wurde mit Soda neutralisirt (wozu wenige Tropfen einer verdünnten Lösung hinreichten), dann eingedampft; der hiebei verbliebene Rückstand gab beim Erhitzen mit arseniger Säure und Kali keine Kakodylreaktion. Die Angabe Rose's im Betreff der Bildung von Essigsäure ist also nicht richtig.

Der Retorteninhalt wurde nun mit der Hauptportion der Oxydationsflüssigkeit vereinigt und das so erhaltene Säuregemisch unter Erwärmen mit kohlensaurem Kalk versetzt, bis eine abfiltrirte Probe durch Chlorcalcium nicht mehr gefällt wurde.

Der hiebei gebildete Niederschlag wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Kalkbestimmungen zeigten, dass er lediglich aus oxalsaurem Kalk bestand.

I. 1,6296 gr des bei 100° getrockneten Salzes lieferten beim Glühen 0,6237 gr. Ca O.

II. 1,5038 gr lieferten 0,5729 gr Ca O.

	Gefunden: I.	II.	Ber. f. C_2O_4Ca aq.
Ca	38,27	38,09	38,35

Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen mit kohlensaurem Kalk roth gefärbt hatte, wurde mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kalk gekocht und möglichst heiss filtrirt. Zum Auskochen des überschüssigen kohlensauren Kalks wurde das Waschwasser vom oxalsauren Kalk benützt. Aus dem Filtrate schied sich nach kurzem Eindampfen schon in der Wärme eine Krytallkruste eines äusserst schwer löslichen Kalksalzes ab, von welcher die Mutterlauge sehr leicht durch Decantiren zu trennen war. Letztere lieferte bei weiterem Eindampfen noch 2 Krystallisationen desselben Salzes.

Dieses wurde nach möglichster Entfernung der Mutterlauge durch Waschen mit kaltem Wasser mittelst alkoholischer Schwefelsäure zersetzt, aus dem Filtrate der Alkohol verjagt und durch Zusatz von Barythydrat der geringe Ueberschuss der Schwefelsäure entfernt, dann die concentrirte Lösung der freien Säure im Wild'schen Apparate untersucht, wobei keine Ablenkung des polarisirten Lichtes beobachtet wurde. Beim Verdunsten der Lösung wurden concentrisch gruppirte Aggregate von farblosen Säulen mit schiefen, parallelen Endflächen erhalten. Nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier gaben die Krystalle bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung der Traubensäure entsprechen.

I. 0,5893 gr der lufttrockenen Säure verloren bei 100° 0,063 gr H_2O.

II. 0,2299 gr der lufttrockenen Säure verloren bei 100° 0,0247 gr. H_2O.

III. 0,1539 gr der bei 100° getrockneten Säure lieferten 0,1843 gr CO_2 und 0,0606 gr H_2O.

	Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet:
H_2O	10,69	10,74	—	10,71
C	—	—	32,03	32,00
H	—	—	4,35	4,00

Aus den beiden Wasserbestimmungen, zu welchen die Säure von 2 aufeinanderfolgenden Krystallisationen verwendet worden war, sowie aus dem Verhalten der Säure gegen polarisirtes Licht ergibt sich, dass reine Traubensäure ohne jede Beimengung von Weinsäure vorlag.

Wenn bei der Oxydation des Inulins Zuckersäure in irgend erheblicher Menge entstanden wäre, so müsste der zuckersaure Kalk mit dem traubensauren Kalk herauskrystallirt sein, da Heintz[1] den zuckersauren Kalk in folgender Weise beschreibt:

„Der flockige Niederschlag (den Chlorcalcium mit neutralem zuckersaurem Kali gibt) ist in Wasser durchaus nicht unlöslich. Besonders kochendes Wasser nimmt viel davon auf. Die in der Kochhitze gesättigte Lösung setzt beim Erkalten Krystalle ab, die sich nur schwierig, selbst in kochendem Wasser lösen."

Die Mutterlauge der analysirten Traubensäure hätte dann die Zuckersäure enthalten müssen. Diese Mutterlauge lieferte aber bei weiterem Eindampfen eine vollkommen trockene Krystallmasse, konnte also durchaus keine Zuckersäure enthalten.

Ein Theil des traubensauren Kalks wurde durch Auflösen in kochendem Wasser umkrystallisirt, wodurch kleine, stark glänzende, scheinbar würfelförmige Krystalle erhalten wurden, welche jedoch doppelt strahlenbrechend waren, also nicht dem tesseralen Systeme angehörten. Eine mikroscopische Vergleichung derselben mit traubensaurem Kalk, der durch Erhitzen von Traubensäure mit kohlensaurem Kalk dargestellt war, zeigte keine Aehnlichkeit der beiderseitigen Krystallformen.

Die verschiedenen Krystallisationen des von mir erhaltenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 200° wechselnde Mengen Wasser z. B. 20,0; 20,28; 23,11; 23,34; 24,10 %.

Möglicherweise lag das von Kékule[2] beschriebene Salz vor, welches 3 Moleküle oder 22,31 % H_2O enthält. Der gewöhnliche traubensaure Kalk hat 4 Moleküle oder 27,69 % H_2O.

Das bei 200° getr. Salz entsprach der Formel $C_4H_4O_6Ca$.

I. 0,2692 gr lieferten beim Glühen 0,0797 gr Ca O oder 29,60 %. Berechnet 29,78 % Ca O.

II. 0,2506 gr lieferten 0,075 gr Ca O oder 29,92 %. Berechnet 29,78 % Ca O.

III, 0,1228 gr gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1163 gr CO_2 oder 25,81 % C. Berechnet 25,53 % C.

Ausserdem zeigte das reine Salz die Reaktionen des traubensauren Kalks: Es gab beim Erwärmen mit Silbernitrat und Ammoniak einen Silberspiegel; beim Erhitzen desselben trat der Geruch nach verbranntem Zucker auf; es löste sich nur äusserst schwer in Essigsäure.

In der von der letzten Krystallisation des traubensauren Kalks getrennten Flüssigkeit bildete sich nach weiterer Concentration bei längerem Stehen in der Kälte keine Krystallisation mehr. Die Flüssigkeit wurde deshalb in das doppelte Volumen

---

[1] Pogg. Ann. 61, 328.
[2] Ann. Ch. Ph. I. Suppl. 375.

Alkohol eingegossen, wobei sich ein voluminöser, gelber Niederschlag abschied. Nach möglichst vollständiger Entfernung der alkoholischen Mutterlauge durch Absaugen bezw. Abpressen löste sich der Niederschlag leicht und vollständig in heissem Wasser, ohne vorher teigig zu werden. Die letztere Erscheinung hätte eintreten müssen, wenn dem betreffenden Kalksalze zuckersaurer Kalk beigemengt gewesen wäre.

In der rothbraunen concentrirten Lösung bildete sich nach längerem Stehen im kalten Raume eine reichliche flockige Ausscheidung, deren mikroscopische Untersuchung ergab, dass sie aus Aggregaten kleiner Krystallwärzchen bestand. Das so ausgeschiedene Kalksalz war in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Das durch Umkrystallisiren gereinigte, völlig weisse Salz blähte sich beim Erhitzen sehr stark auf und gab beim Erwärmen mit Silbernitrat und Ammoniak einen Metallspiegel; nach dem Trocknen über Schwefelsäure verlor eine Probe desselben bei 130° 21,65 % Wasser, während glycolsaurer Kalk unter gleichen Verhältnissen 22,13 % verlieren soll. Da der etwas geringere Wassergehalt sowie das Verhalten gegen Silberlösung dafür sprachen, dass das betreffende Salz ein Gemenge von viel glycolsaurem Kalk mit wenig glyoxylsaurem Kalk sei, so zwar, dass eine Isolirung des Letzteren unmöglich erschien, wurde die wässrige Lösung des Salzes mit Kalkmilch längere Zeit gekocht, hierauf die Flüssigkeit unter Erwärmen mit Kohlensäure gesättigt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. Das hiedurch gewonnene Salz krystallisirte in asbestglänzenden Warzen, bestehend aus sehr feinen Nadeln, gab beim Erhitzen mit ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat keinen Metallspiegel mehr und lieferte bei der Analyse Resultate, welche dasselbe als reinen glycolsauren Kalk kennzeichnen.

I. 0,169 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 130° 0,0375 gr H_2O.

II. 0,1429 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 130° 0,0315 gr H_2O.

III. 0,1752 gr des bei 130° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1643 gr CO_2 und 0,0552 gr H_2O.

IV. 0,1698 gr des bei 130° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0497 gr Ca O.

V. 0,1318 gr des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,0389 gr. Ca O.

	Gefunden:					Berechnet.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
H_2O	22,19	22,04	—	—	—	22,13
C	—	—	25,56	—	—	25,26
H	—	—	3,47	—	—	3,15
C_aO	—	—	—	29,26	29,51	29,47

Nach den angeführten Wasserbestimmungen hat der über Schwefelsäure getrocknete glycolsaure Kalk die Formel $(C_2H_3O_3)_2$ Ca + 3 H_2O, welche übereinstimmend von allen Chemikern angegeben wird, die das Salz analysirten.

Dagegen finden sich in der Literatur verschiedene Angaben über den Wassergehalt des lufttrockenen glycolsauren Kalks. Derselbe enthält nach Debus[1] 5 Mol., nach Heintz,[2] Erlenmeyer,[3] Fahlberg[4] 4 Mol. Krystallwasser. Der von Klasiwetz und Habermann[5] analysirte glycolsaure Kalk verlor über Schwefelsäure etwas mehr als 1 Mol. H_2O, während Debus[6] in einer späteren Abhandlung angibt, dass die Zusammensetzung des lufttrockenen Salzes je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft zwischen $(C_2H_3O_3)$ Ca + 3 H_2O und $(C_2H_3O_3)_2$ Ca + 4½ H_2O schwanke.[7]

Ich beobachtete beim Stehen des lufttrockenen Salzes über Schwefelsäure eine Abnahme von:

9,46	9,08	8,80	9,11	} %
9,03	8,99	8,22	8,97	

Der Verlust von 1½ Mol. H_2O würde verlangen 9,96 %, der Verlust von 1 Mol. H_2O 6,87 %,

Aus der ganz dunkel gefärbten Mutterlauge des eben besprochenen Kalksalzes konnte erst nach wiederholter Behandlung mit Thierkohle eine weitere Krystallisation erhalten werden, welche ebenfalls nur aus glycolsaurem Kalk bestand.

Die oben erwähnte Thatsache, dass das durch Alkohol gefällte und durch Umkrystallisiren gereinigte Kalksalz vor dem Kochen mit Kalkmilch Silberlösung reducirte, sowie die angeführten analytischen Resultate vor bezw. nach dem Kochen mit Kalk berechtigen wohl zu dem Schlusse, dass der glycolsaure Kalk eine geringe Menge von glyoxylsaurem Kalk enthielt.

In der alkoholischen Flüssigkeit, aus welcher ursprünglich das Salz gefällt worden war, schied sich über Nacht noch eine lockere, voluminöse Masse feiner Nädelchen von glycolsaurem Kalk ab. Das Filtrat hievon lieferte beim Verdunsten einen gelben Syrup, welcher neben viel Levulose etwas salpetersauren Kalk enthielt.

Was die Quantitäten betrifft, in welchen die einzelnen Säuren bei der Oxydation entstanden, so erhielt ich

ca. 25 gr oxalsauren Kalk (gewogen als C_2O_4 Ca aq.)
„ 4 gr traubensr. Kalk („ „ $C_4H_4O_6$ Ca 3 aq.)
„ 20 gr glycolsauren Kalk („ „ $(C_2H_3O_3)_2$ Ca 4½ aq.).

---

[1] Ann. Ch. Ph. 110. 322. [2] Ann. Ch. Ph. 122. 257. — 152. 325. [3] Ztschr. f. Ch. 7. 214. [4] Journ. f. pr. Ch. 7. 332. N. F. [5] Ann. Ch. Ph. 155. 130. [6] Ann. Ch. Ph. 166. 116. [7] Vergl. auch Boettinger, Ber. d. d. ch. Ges. 1879. 464.

Es sind also von dem im angewendeten Inulin enthaltenen Kohlenstoffe 12,75 % in Form von Oxalsäure,
2,27 % „ „ „ Traubensäure,
11,01 % „ „ „ Glycolsäure
gewonnen worden.

Da bei dem beschriebenen Versuche Zuckersäure nicht gefunden werden konnte, schien eine direkte Wiederholung des Versuches von Dragendorff[1] geboten.

II. Versuch.

24 gr Inulin wurden mit 72 gr Salpetersäure (1,2 specifisches Gewicht) auf 50° erhitzt, wie dies Dragendorff angibt.

Nach 4stündigem Erwärmen behandelte ich eine Probe der Flüssigkeit in der von Dragendorff beschriebenen Weise mit kohlensaurem Kali und Essigsäure, erhielt aber schon nach kurzer Zeit sehr reichliche Ausscheidung von Salpeter. Nach 20stündigem Erhitzen wurde die ganze Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali neutralisirt und mit Essigsäure versetzt. Nach 24 Stunden fand ich in derselben lediglich ziemlich grosse, prismatische Krystalle von Salpeter. Die hievon decantirte Flüssigkeit lieferte bei Stägigem Stehen im kalten Raume wieder prismatische, zum Theil auch fein nadelförmige Krystalle, welche jedoch rasch sich wieder lösten, als die Flüssigkeit gewöhnliche Zimmertemperatur annahm. Diese Krystalle konnten also ebenfalls nur salpetersaures Kali gewesen sein. Bei der Menge des angewendeten Inulins hätten sich jedenfalls gleichzeitig mit der 1. Krystallisation von Salpeter saures zuckersaures Kali in nachweisbarer Menge ausscheiden müssen, wenn Zuckersäure gebildet worden wäre.

Um jedoch ganz sicher zu gehen, machte ich noch einen

III. Versuch.

Die reichliche Ausscheidung von Salpeter bei dem vorigen Versuche zeigte, dass ein sehr beträchtlicher Theil der zugesetzten Salpetersäure bei 20stündigem Erhitzen noch unverändert war. Da andererseits eine Zersetzung der einmal gebildeten Zuckersäure bei längerem Erhitzen des Säuregemisches auf 50° nach den Angaben von Heintz[2] nicht zu befürchten war, erwärmte ich 10 gr Inulin mit 30 gr Salpetersäure 50 Stunden auf 50°, neutralisirte dann mit einer ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali und versetzte mit Essigsäure, bis die Flüssigkeit deutlich danach roch. Nach 12 Stunden hatten sich in der Flüssigkeit wieder ziemlich grosse Krystalle von Salpeter gebildet. In der abgegossenen Mutterlauge fand ich nach 14 Tagen abermals eine

[1] Materialien etc. S. 117.
[2] Pogg. Ann. 61. 316.

Krystallisation, welche sich jedoch leicht in kaltem Wasser löste und aus Salpeter bestand.

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich mit Bestimmtheit, dass bei der Oxydation des Inulins bezw. der Levulose keine Zuckersäure gebildet wird.

Oxydation von Dextrose mit verdünnter Salpetersäure.

Im Betreff der Oxydation des reinen Traubenzuckers durch verdünnte Salpetersäuse finden sich in der Litteratur nur spärliche Angaben.

Nach Liebig[1] kann man aus Dextrose durch diese Oxydation wenige Procente Zuckersäure darstellen; dagegen gelang es ihm nicht, Weinsäure unter den Oxydationsprodukten aufzufinden, was übrigens nach seiner Ansicht nur darin seinen Grund hatte, dass er eine zu geringe Menge Zucker oxydirte.

Hornemann[2] gibt an, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Dextrose nur Rechtsweinsäure, aber keine Traubensäure entsteht, ein Resultat, dass insoferne auffällig ist, als die Zuckersäure nach demselben Autor bei der Oxydation sowohl Traubensäure als Weinsäure liefern soll.

Nachdem ich aus dem Inulin bezw. der Levulose sowohl bei der später zu besprechendenden Reaktion von Hlasiwetz und Habermann, als bei der Oxydation mit Salpetersäure Glycolsäure erhalten hatte, nachdem ferner aus der Dextrose nach Hlasiwetz und Habermann Gluconsäure gebildet wird, war die Vermuthung berechtigt, dass sich unter den Oxydationsprodukten der Dextrose auch Gluconsäure finden würde, zumal da die Formel der letzteren dieselbe als natürliches Zwischenglied zwischen Dextrose und Zuckersäure erscheinen lässt:

$$C_4H_8O_4 \begin{cases} C\ H_2\ O\ H \\ C\ H\ \ O \end{cases} \text{ Dextrose } C_6H_{12}O_6$$

$$C_4H_8O_4 \begin{cases} C\ H_2\ O\ H \\ C\ O\ \ O\ H \end{cases} \text{ Gluconsäure } C_6H_{12}O_7$$

$$C_4H_8O_4 \begin{cases} C\ O\ O\ H \\ C\ O\ O\ H \end{cases} \text{ Zuckersäure } C_6H_{10}O_8.$$

Es schien mir deshalb von Interesse zu sein, sämmtliche Oxydationsprodukte der Dextrose zu untersuchen und namentlich auch festzustellen, ob unter denselben nicht etwa Glycolsäure sich befinde.

53 gr reinen Traubenzuckers wurden mit 160 gr Salpetersäure (1,2 specifisches Gewicht) zunächst 12 Stunden auf 40°,

[1] Ann. Ch. Ph. 113. 9.
[2] Journ. f pr. Ch. 89. 304.

dann 59 Stunden auf 50° und schliesslich 9 Stunden auf 60° erhitzt. Hiebei war die Gasentwicklung immer, auch beim Beginne der Oxydation, eine ziemlich schwache. Schliesslich war die Gasentwicklung sehr schwach geworden, die Flüssigkeit enthielt nur mehr wenig Salpetersäure. Ein Theil der Flüssigkeit wurde nun mit kohlensaurem Kali partiell gesättigt und nach dem Verdünnen mit Wasser destillirt. Das schwach sauer reagirende Destillat zeigte die Reaktionen der Ameisensäure in sehr geringem Maasse.

Nach Vereinigung des Retorteninhaltes mit der Hauptportion des Säuregemisches wurde kohlensaurer Kalk eingetragen, bis in einer abfiltrirten Probe durch Chlorcalcium kein Niederschlag mehr entstand. Der bei dieser theilweisen Neutralisation gebildete Niederschlag war reiner oxalsaurer Kalk.

0,3658 gr des ausgewaschenen, bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1394 gr Ca O oder 38,10 %. Berechnet 38,35 %.

Das Filtrat vom oxalsauren Kalk wurde mit überschüssigem kohlensaurem Kalk gekocht. Aus der heiss filtrirten, rothen Flüssigkeit schied sich sofort beim Erkalten ein dunkel gefärbtes Kalksalz in mikroscopischen, das Licht stark brechenden Kügelchen ab, an denen eine radiale Streifung oder sonstige Struktur nicht zu erkennen war. Die concentrirte Mutterlauge, sowie die ersten Waschwässer lieferten noch mehr von demselben Salze. Beim Kochen mit Wasser wurde dasselbe teigig und fadenziehend, löste sich aber nur in sehr geringer Menge auf. Aus dieser wässrigen Lösung schied sich das Salz in derselben Form, nur etwas heller gefärbt aus.

Die Hauptportion des Salzes, welche sich in Wasser nicht gelöst hatte, zersetzte ich genau mit Oxalsäure. Das Filtrat wurde zur Hälfte mit kohlensaurem Kali neutralisirt, und nach angemessener Concentration der Lösung ein Kalisalz gewonnen, welches in harten, glänzenden Nadeln ohne Krystallwasser krystallisirte, die am einen Ende spitz, am anderen abgeflacht waren.

Diese charakteristische Form, sowie die Analyse kennzeichneten das betreffende Salz als saures zuckersaures Kali.

I. 0,2234 gr des bei 100° getrockneten Salzes lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,2398 gr $C O_2$ und 0,0792 gr $H_2 O$.

II. 0,2159 gr des Salzes gaben 0,0767 gr $S O_4 K_2$.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	29,27	—	29,03
H	3,93	—	3,63
$K_2 O$	—	19,17	18,95

Als sich in der Lösung der Kalksalze nach starker Concentration und längerem Stehen keine Krystallisation mehr bildete, verdampfte ich bis zur Syrupconsistenz, vermischte dann mit dem mehrfachen Volumen Alkohol und kochte mehrere Stunden lang. Hiedurch erhielt ich eine roth gefärbte Lösung, aus der sich beim Erkalten feine nadelförmige Krystalle von salpetersaurem Kali[1] absetzten. Dieselbe enthielt ausserdem ziemlich viel Zucker und etwas salpetersauren Kalk.

Der in Alkohol ungelöste Rückstand wurde zunächst getrocknet, dann fein gepulvert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, um die letzten Reste von salpetersaurem Kalk zu entfernen.

Das ungelöste Salz wurde mit Wasser gekocht, wobei es sich ganz verhielt wie zuckersaurer Kalk. Wenn nun bei der Oxydation von Dextrose Glycolsäure oder Gluconsäure entstanden wären, so hätten die Kalksalze dieser Säuren jedenfalls in dieser wässrigen Lösung enthalten sein müssen, da dieselben in heissem Wasser weit leichter löslich sind als zuckersaurer Kalk. Allein aus der gelben Lösung schied sich beim Eindampfen lediglich eine geringe Menge des letzteren Salzes in der früher beschriebenen Weise ab; die Lösung enthielt keine Spur von glycolsaurem oder gluconsaurem Kalk.

Der beim Kochen mit Wasser verbliebene Rückstand wurde mit Oxalsäure zersetzt und aus der freien Säure das saure Kalisalz dargestellt, das sich durch Krystallform und Analyse als saures zuckersaures Kali erwies.

0,0664 gr. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0236 gr $S O_4 K_2$.

	Gefunden:	Berechnet:
$K_2 O$	19,12	18,95.

Ich erhielt bei diesem Versuche 6,8 gr oxalsauren Kalk (gewogen als $C_2 O_4 Ca$ aq.) ca. 35 gr zuckersauren Kalk ($C_6 H_8 O_8 Ca$ aq. nach Heintz).

Die gebildete Oxalsäure enthält 5,18 %, die entstandene Zuckersäure 44,67 % des in der angewendeten Dextrose vorhandenen Kohlenstoffs.

Weinsauren oder traubensauren Kalk konnte ich weder in dem überschüssigen kohlensauren Kalk noch in den verschiedenen Krystallisationen des zuckersauren Kalks auffinden.

Bei dem Vergleiche der quantitativen Verhältnisse, in welchen die einzelnen Säuren bei der unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Oxydation von Levulose und Dextrose erhalten wurden, fällt namentlich auf der grosse Unterschied in der Menge der ge-

[1] Dieses stammte von dem Theile der Oxydationsflüssigkeit, welcher zur Prüfung auf flüchtige Säuren destillirt worden war.

bildeten Oxalsäure. Die reichliche Entstehung dieser Säure aus der Levulose erklärt sich durch die grosse Leichtigkeit, mit der die Glycolsäure weiter oxydirt zu Glyoxylsäure und Oxalsäure.

Oxydation mit Chamaeleon.

Wenn man eine wässrige Inulinlösung mit einer grösseren Menge kalt gesättigter Chamäleonlösung vermischt, so wird die Letztere sofort unter Erwärmung entfärbt.

Trägt man in dieselbe Inulinlösung[1] nach und nach in kleinen Portionen die Chamäleonlösung ein, so findet keine merkbare Erwärmung, wohl aber Reduktion statt, im Anfange ziemlich rasch, später langsamer, so dass etwa erst nach 5—6 Stunden die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist.

Nachdem ich so auf 18 gr Inulin 860 ccm der kalt gesättigten Chamäleonlösung verbraucht hatte, filtrirte ich von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyd ab; Filtrat und Waschwasser wurden nach entsprechender Concentration mit Schwefelsäure übersättigt und zur Entfernung flüchtiger Säuren destillirt. Alsbald nach Beginn der Destillation setzten sich im Kühler feine Häutchen an, deren Erscheinen jedoch nach kurzer Zeit aufhörte, so dass die Gesammtmenge der so gewonnenen, flüchtigen, festen Substanz äusserst gering war. In die Retorte wurde mehrmals Wasser nachgefüllt und destillirt, solange das Destillat noch sauer reagirte.

Der übergegangene feste Körper wurde durch Filtration von dem sauren Destillate getrennt. Er löste sich nicht in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Durch kohlensaures Natron konnte er beim Erwärmen leicht in Lösung gebracht werden. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 46°. Er gab mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

Trotz der verschiedenartigsten Versuche, die ich anstellte, um grössere Quantitäten dieser Substanz zu gewinnen, gelang es mir doch nicht einmal soviel reine Substanz zu gewinnen, dass die Ausführung einer Elementaranalyse möglich gewesen wäre.

Ich konnte die Ausbeute an dieser Substanz weder durch Oxydation grosser Inulinmengen, noch durch Verminderung des Chamäleonzusatzes steigern, kann also über die Natur derselben leider nicht einmal eine Vermuthung aussprechen.

Das von dem festen Körper abfiltrirte Destillat enthielt nur mehr Ameisensäure und zwar in ziemlicher Menge. Ich erhitzte dasselbe mit kohlensaurem Blei und erhielt beim Eindampfen der Lösung ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes Bleisalz, welches über Schwefelsäure getrocknet, ohne weitere Reinigung bei der Analyse folgendes Resultat gab:

[1] d. h. eine Lösung von gleicher Concentration.

0,3971 gr des Salzes lieferten 0,4039 gr SO_4 Pb.

	Gefunden:	Berechnet f. $(HCO_2)_2$ Pb.
Pb	69,45 %	69,69 %.

Die in der Retorte verbliebene, noch zuckerhaltige Flüssigkeit wurde mit Aether geschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten eine gelb gefärbte Krystallmasse, welche aus Oxalsäure bestand. Nach 2maligem Umkrystallisiren war die Säure rein weiss und liess sich ohne Rückstand sublimiren.

0,1244 gr des bei 100° getrockneten Kalksalzes hinterliessen beim Glühen 0,048 gr CaO.

	Gefunden:	Berechnet:
CaO	38,58 %	38,35 %.

Als durch Aether nur mehr Spuren von Säure in Lösung gingen, neutralisirte ich die wässrige Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt; das Filtrat wurde mit essigsaurem Blei gefällt, der gebildete Niederschlag völlig ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Entfernung der in der sauren Flüssigkeit noch enthaltenen Schwefelsäure erhielt ich beim Eindampfen nochmals Krystalle von Oxalsäure.

Demnach wird das Inulin durch Chamäleon schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt zu Ameisensäure und Oxalsäure; zu gleicher Zeit entsteheu Spuren eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, festen Körpers.

Einwirkung von Barythydrat.

Hoppe-Seyler[1] beobachtete beim Erhitzen von Trauben-, Milch- und Rohrzucker mit Natron die Bildung von Gährungsmilchsäure. Schützenberger[2] theilte ferner mit, dass beim Erhitzen von Rohrzucker mit Wasser und 2—3 Theile Barythydrat auf 150° beträchtliche Mengen von Milchsäure (70—80 % des Zuckers) entstehen, während gleichzeitig geringe Mengen von Kohlensäure, Oxalsäure und einer Säure, deren Zinksalz in Alkohol löslich ist, gebildet worden.

Aus der Quantität, in welcher die Milchsäure bei Schützenberger's Versuchen entstand, ergibt sich, dass sowohl Levulose als Dextrose beim Erhitzen mit Baryt Milchsäure liefern. Es war somit zu erwarten, dass aus dem Inulin, das so leicht in Levulose übergeht, unter den gleichen Bedingungen ebenfalls Milchsäure entstehen werde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Bei dem 1. Versuche wurde 1 Theil Inulin mit 2 Theile Barythydrat und 4 Theile Wasser in der zugeschmolzenen Röhre auf 150° erhitzt. Nach 2 Stunden zeigte sich in der Röhre schwacher Druck; das beim Oeffnen derselben entweichende Gas

[1] Ber. d. d. ch. Ges. 1871. 346

[2] Bull. de la Soc. ch. 1876. 289. Ber. d d. ch. Ges. 1876. 448.

verbrannte mit bläulicher Flamme (Kohlenoxyd). Die wieder verschlossene Röhre zersprang nach kurzem weiteren Erhitzen.

Bei den späteren Versuchen wurden auf 1 Theil Inulin 3 Theile Barythydrat und 6 Theile Wasser genommen. In den betreffenden Röhren konnte selbst nach 35stündigem Erhitzen auf 150° beim Oeffnen kein Druck wahrgenommen werden; sie enthielten eine rothbraune Flüssigkeit und eine beträchtliche Menge von Krystallen, die sich nach Entfernung der Flüssigkeit durch Absaugen bezw. Abpressen als Barythydrat erwiesen.

Der Röhreninhalt wurde zunächst mit Kohlensäure gesättigt, dann das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, bis nur mehr eine Spur Baryt in Lösung war, und nun mit Aether ausgeschüttelt. Der Letztere hinterliess beim Verdunsten einen sauer reagirenden Syrup, aus welchem durch Erhitzen desselben mit kohlensaurem Zink, Abfiltriren und Eindampfen des Filtrates ein Salz gewonnen wurde, das in warzenförmig gruppirten, glänzenden Prismen krystallisirte, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich war. Dasselbe wurde nach 2maligem Umkrystallisiren analysirt.

I. 0,4452 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 105° 0,0805 gr H_2O.

II. 0,2137 gr des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,2332 gr CO_2, 0,0908 gr H_2O und 0,0718 gr ZnO.

III. 0,1461 gr des bei 105° getrockneten Salzes lieferten beim Glühen 0,0488 gr ZnO.

	Gefunden:			Berechnet für:	
	I.	II.	III.		
H_2O	18,08	—	—	18,18	$(C_3H_5O_3)_2$ Zn 3 aq.
C	—	29,76	—	29,63	$(C_3H_5O_3)_2$ Zn.
H	—	4,67	—	4,11	$(C_3H_5O_3)_2$ Zn.
ZnO	—	33,59	33,40	33,33	$(C_3H_5O_3)_2$ Zn.

Es war sonach durch Einwirkung von Barythydrat auf Inulin Gährungsmilchsäure gebildet worden.

Um zu untersuchen, ob ausser Milchsäure noch eine andere Säure entstanden war, sättigte ich die mit Aether nicht erschöpfte, schwefelsäurefreie Flüssigkeit mit kohlensaurem Zink, und liess das Filtrat krystallisiren. Hiedurch wurden nach einander 2 ziemlich beträchtliche Krystallisationen erhalten, von welchen die nachstehenden Analysen gemacht wurden.

I. Krystallisation.

a) 0,7287 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 105° 0,1317 gr H_2O.

b) 0,3106 gr des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,3350 gr CO_2 und 0,1252 gr H_2O.

c) 0,1678 gr des bei 105° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0561 gr ZnO.

II. Krystallisation.

a) 0,2557 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 105° 0;0468 gr H_2O.

b) 0,2084 gr des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,070 gr Zn O.

	Gefunden:					Berechnet:
	I. Krystallisation.			II. Krystallisation.		
	a)	b)	c)	a)	b)	
H_2O	18,07	—	—	18,30	—	18,18
C	—	29,42	—	—	—	29,63
H	—	4,47	—	—	—	4,11
Zn O	—	—	33,43	—	33,58	33,33

Beide Krystallisationen bestanden also aus milchsaurem Zink.

Das Filtrat von der 2. Krystallisation gab nochmals eine ganz geringe Quantität von Krystallen, deren Form genau die des milchsauren Zinks war, die jedoch zu einer Analyse nicht hinreichten. Aus der gelben Mutterlauge derselben erhielt ich beim Eindampfen einen Syrup, welcher hauptsächlich aus Levulose bestand und nur mehr Spuren von Zink und Baryt enthielt.

Auf einen etwaigen Gehalt an Oxalsäure, welche Schützenberger bei der analogen Zersetzung des Rohrzuckers fand, prüfte ich sowohl den zuerst gebildeten Niederschlag von kohlensaurem Baryt als auch das überschüssige kohlensaure Zink, erhielt jedoch keine Reaktion.

Was nun die Menge der gebildeten Milchsäure betrifft, so kann, nachdem die alleinige Anwesenheit dieser Säure constatirt ist, als Maass für dieselbe die Menge des Baryts benützt werden, welcher nach dem Sättigen des Röhreninhaltes mit Kohlensäure noch in der Flüssigkeit enthalten ist.

Bei einem Versuche, zu welchem 2 gr lufttrockenes Inulin verwendet worden waren, bekam ich bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 2,017 gr SO_4Ba (nach 35stündigem Erhitzen auf 150°). Lässt man den Wassergehalt des lufttrockenen Inulins unberücksichtigt, so würden obige 2 gr entsprechen 2,18 gr Levulose. In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit waren noch 0,29 gr Zucker. Das Gewicht der gebildeten Milchsäure (1,557 gr) würde demnach 82,38 % des zersetzten Zuckers entsprechen. Wahrscheinlich entsteht Kohlensäure als Nebenproduct.

Einwirkung von Brom- und Silberoxyd auf Inulin bezw. Levulose.

Die Einwirkung der Halogene auf verschiedene Kohlehydrate wurde einerseits von Hlasiwetz[1] in Gemeinschaft mit Barth[2] und Habermann[3] andererseits von Colley[4] studirt.

[1] Ann. Ch. Ph. 119. 281. [2] Ann. Ch. 122. 96. [3] Ann. Ch. Ph. 155. 120.—162. 297.—172. 11. [4] Ann. de chim et phys. [4] 21. 363.

Die zuerst Genannten liessen auf die in Wasser gelösten bezw. suspendirten Kohlenhydrate Brom bei 100° und Chlor bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, wobei sich nach ihrer Ansicht ohne gleichzeitige Entstehung bedeutender Mengen von Halogenwasserstoff Additionsprodukte bildeten. Da es ihnen nicht gelang, diese letzteren zu isoliren, behandelten sie die halogenhaltige Flüssigkeit mit Silberoxyd unter Erwärmen und erhielten so aus Milchzucker die Lactonsäure, aus Dextrose die Gluconsäura, aus Levulose die Glycolsäure; Dextrin, Amylum und Paramylum lieferten bei analoger Behandlung die der Gluconsäure isomere Dextronsäure.

Colley untersuchte das Verhalten der trockenen Dextrose gegen Cl, Br und J und beobachtete, dass bei gewöhnlicher Temperatur gar keine Reaktion stattfindet, während bei 80° Chlor und Brom Verkohlung herbeiführen, Jod dagegen keine Veränderung des Zuckers bewirkt.

Speciell über das Verhalten des Inulins zu Chlor oder Brom fand ich lediglich die Angabe Payen's, wonach „wässrige Inulinlösung durch Chlor nicht gefällt wird".

Ich wollte nun zunächst untersuchen, ob aus dem Inulin durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Halogen und Silberoxyd ebenso Glycolsäure entsteht, wie aus der Levulose, und ob nicht neben der Glycolsäure noch eine andere Säure, vielleicht Gluconsäure, gebildet wird. Bei dieser Gelegenheit sollte dann auch versucht werden, das angeblich zuerst entstehende halogenhaltige Reaktionsprodukt (vermuthlich Monochlor- bezw. Monobromessigsäure) zu gewinnen.

Als Halogen wählte ich das Brom. Hlasiwetz und Barth hatten dasselbe auf Levulose gar nicht einwirken lassen, während sie beim Erhitzen von Dextrose[1] mit Brom Bromwasserstoffbildung beobachteten, in Folge deren die Flüssigkeit bald nach dem Verschwinden des Broms dunkelbraun wurde unter Bildung humusartiger Produkte.

Eine Lösung von 1 Theil Inulin in 10 Theile heissen Wassers wurde nach dem Erkalten versetzt mit 2,5 Theile Brom und dann in einem zugeschmolzenen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dabei aber häufig geschüttelt. An der Oberfläche des Broms wurde Entwicklung von Gasblasen beobachtet und beim Oeffnen des Kolbens zeigte sich schwacher Druck. Das Volumen des flüssigen Broms nahm ganz allmählich ab und erst nach $3^1/_2$ Monaten war das flüssige Brom völlig verschwunden, die Flüssigkeit dagegen von gelöstem Brom noch stark roth gefärbt. Da diese Färbung selbst nach 2 weiteren Monaten nicht schwächer geworden war, eine weitere Einwirkung des Broms

[1] Ann. Ch. Ph. 122. 111.

also nicht mehr stattfand, wurde der Inhalt des Kolbens durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure vom gelösten Brom befreit. Eine mit wenigen Tropfen Salpetersäure versetzte Probe der farblosen Flüssigkeit gab mit Silbernitrat sofort einen sehr starken Niederschlag von Bromsilber, es war also bei der Einwirkung von Brom auf Inulin jedenfalls reichlich Bromwasserstoff gebildet worden.

Durch Ausschütteln mit Aether erhielt ich aus der Flüssigkeit eine sehr geringe Menge einer klaren, stark sauer reagirenden, bräunlichen Flüssigkeit, in welcher sich nach mehrtägigem Stehen eine relativ sehr beträchtliche Krystallisation bildete, welche nach Krystallform und Reaktion aus Oxalsäure bestand.

Auf Zusatz von Wasser schied sich aus der beim Verdunsten des Aethers verbliebenen Flüssigkeit ein braunes Oel ab, dessen Siedepunkt über 100° lag. Da die geringe Quantität dieses Oeles eine Untersuchung desselben für sich allein unmöglich machte, vereinigte ich den gesammten Aetherrückstand mit dem unter gleichen Verhältnissen bei der Levulose erhaltenen, und unterwarf beide der Destillation mit Wasserdampf, wobei das Oel völlig farblos überging. Aus dem wässrigen Destillate wurde das Oel mittelst Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, hierauf der Aether durch einen Luftstrom und schwaches Erwärmen verjagt. In dem hiebei zurückbleibenden Oele wurden bei einer Brombestimmung nach Carius 89,69 % Br gefunden.

Die Gesammtmenge des Oeles betrug 0,133 gr. Diese lieferten 0,2787 gr Br Ag.

Dieser hohe Bromgehalt deutet an, dass das betreffende Oel Bromoform war, das jedoch noch etwas Aether enthielt (Ber. für $HCBr_3$ 94,8 % Br).

Der Retorteninhalt wurde nach Beendigung der Destillation verdampft; in der bräunlichen Flüssigkeit, welche dabei verblieb, bildeten sich nach mehrtägigem Stehen wieder Krystalle von Oxalsäure.

Die später erhaltene Glycolsäure konnte demnach nicht aus Monobromessigsäure entstanden sein.

Als durch Aether nichts mehr ausgezogen wurde, versetzte ich die erwärmte Flüssigkeit mit feuchtem Silberoxyd, bis eine abfiltrirte Probe der noch sauer reagirenden Flüssigkeit mit Salzsäure einen deutlichen Niederschlag gab. Nach dem Eintritte dieser Reaktion war alles Brom abgeschieden. Es wurde dann rasch filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung der freien Säure concentrirt. Durch Ausschütteln mit Aether gewann ich aus derselben einen gelben Syrup, dessen wässrige Lösung mit kohlensaurem Kalk gekocht wurde. Das Filtrat von dem überschüssigen kohlensauren Kalk lieferte beim Eindampfen ein in kugligen

Aggregaten feiner Nadeln krystallisirendes Salz, welches nach Eigenschaften und Zusammensetzung reiner glycolsaurer Kalk war. Selbst in dem letzten Rest der Mutterlauge bildete sich nach längerem Stehen noch eine Krystallisation desselben Salzes.

I. 0,1801 gr des lufttrockenen Salzes verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0,0155 gr H_2O oder 8,6 %.

II. 0,1646 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 140° 0,0364 gr H_2O.

III. 0,2146 gr des bei 140° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,1969 gr CO_2 und 0,0636 gr H_2O.

IV. 0,1261 gr des bei 140° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0368 gr Ca O.

	Gefunden:			Berechnet:
	II.	III.	IV.	
H_2O	22,11	—	—	22,13
C	—	25,02	—	25,26
H	—	3,29	—	3,15
Ca O	—	—	29,18	29,47

In der mit Aether extrahirten Elüssigkeit konnte nun die etwa gebildete Gluconsäure bezw. eine der letzteren isomeren Säure enthalten sein.

Die Flüssigkeit reagirte noch sauer, reducirte sehr stark Fehling'sche Lösung, enthielt also noch viel Levulose, und gab mit basisch essigsaurem Blei ganz schwachen, gelblichen Niederschlag. Dieser wurde nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das vom letzteren befreite Filtrat mit kohlensaurem Kalk gekocht und die Lösung des Kalksalzes concentrirt. Beim Erhitzen mit Kalk hatte sich die Flüssigkeit ganz dunkel gefärbt und beim Eindampfen des Filtrates bildete sich an dessen Oberfläche eine geringe schwarze, häutige Ausscheidung. Die Flüssigkeit zeigte keine Spur von Krystallisationsfähigkeit; sie lieferte nach vollständigem Eintrocknen eine minimale Quantität einer kalkhaltigen, amorphen, braunschwarzen Masse, die keinenfalls gluconsauren Kalk enthielt.

Man kann also aus Inulin Glycolsäure erhalten, wenn man es mit Brom und Silberoxyd nach demselben Verfahren behandelt, welches Hlasiwetz und Habermann bei der Einwirkung von Chlor und Silberoxyd auf Levulose benützten.

Nachdem ein anderweitiger Versuch gezeigt hatte, dass Inulin durch verdünnte Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Levulose verwandelt wird, musste bei dem beschriebenen Versuche bei weitem der grösste Theil des Inulins von der gebildeten Bromwasserstoffsäure in Levulose übergeführt worden sein, ehe dasselbe vom Brom angegriffen wurde. Es war sonach mit Sicherheit vorauszusehen, dass die Levulose sich gegen Brom

ebenso verhalten werde, wie das Inulin, welche Vermuthung auch durch den Versuch bestätigt wurde.

Bei Anwendung von 3 Theile Brom auf 1 Theil Levulose vergingen 4 Monate, bis das flüssige Brom völlig verschwunden war. Auch hier fand Gasentwicklung statt; aus der vom noch gelösten Brom befreiten Flüssigkeit liessen sich durch Aether ebenfalls Bromoform und Oxalsäure ausziehen.

Als ich eine Probe der farblosen Flüssigkeit in der Kälte mit einigen Tropfen Salpetersäure und dann mit Silbernitrat versetzte, solange noch ein Niederschlag entstand, wurde das silberhaltige Filtrat beim Erwärmen mit Salpetersäure nur schwach opalisirend: die Flüssigkeit enthielt also neben sehr viel Bromwasserstoff nur Spuren eines bromhaltigen Reaktionsproduktes, aus denen keinenfalls die im oben beschriebenen Versuche gewonnene Glycolsäure entstanden sein konnte.

Es wurde dann in die kalte bromwasserstoffhaltige Flüssigkeit Silberoxyd langsam (d. h. unter Vermeidung jeder Erwärmung) eingetragen, bis zur völligen Entfernung des Broms. Nach Ausfällung der geringen Menge gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff wurde eingedampft und die concentrirte Flüssigkeit mit Aether geschüttelt. Hiedurch wurden nur Spuren einer syrupösen Säure ausgezogen, deren wässrige Lösung sich beim Erhitzen mit kohlensaurem Kalk ganz dunkel färbte. Aus der kalkhaltigen Lösung konnte keine krystallisirte Verbindung gewonnen werden.

Die eben angeführten Beobachtungen deuteten darauf hin, dass die beim Erwärmen der halogenhaltigen Flüssigkeit mit Silberoxyd gewonnene Glycolsäure nicht aus einem vorher gebildeten Bromderivate des Zuckers, sondern vielmehr aus diesem selbst entstand.

Ich erwärmte deshalb bei einem weiteren Versuche eine wässrige Lösung von Levulose, welche durch Erhitzen von Inulin mit Wasser dargestellt war, mit Silberoxyd im Wasserbade. Unter Entwicklung von Kohlensäure erfolgte rasch Reduktion, das ziemlich viel Silber enthaltende Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung der freien Säure concentrirt und direkt mit kohlensaurem Kalk erhitzt. Aus dem eingeengten Filtrate krystallisirte eine sehr beträchtliche Quantität von glycolsaurem Kalk. Nach 2maligem Umkrystallisiren war das Salz rein weiss und lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,2472 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 130° 0,055 gr H_2O.

II. 0,1511 gr des bei 130° getr. Salzes gaben 0,0443 gr Ca O.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
H_2O	22,24	—	22,13
Ca O	—	29,32	29,47

Diese Thatsachen beweisen unzweifelhaft, dass das Brom für die Bildung der Glycolsäure aus dem Inulin bezw. der Levulose eigentlich ohne Bedeutung ist.

Das Inulin wird offenbar beim Stehenlassen mit Brom im geschlossenen Gefässe langsam oxydirt unter Bildung von Kohlensäure, Bromoform und Oxalsäure. Die dabei entstandene Bromwasserstoffsäure verwandelt den Rest des Inulins in Levulose, die ihrerseits bei weiterer Einwirkung des Broms dieselben Produkte liefert wie das Inulin.

Wenn das flüssige Brom völlig verschwunden ist, enthält die bromhaltige Flüssigkeit noch den grösseren Theil der unveränderten Levulose, aus welcher dann beim Erwärmen mit Silberoxyd Glycolsäure gebildet wird.

Es wurde hierauf weiter versucht, die Glycolsäure durch direkte Einwirkung von Silberoxyd auf Inulin zu gewinnen.

Die betreffenden Versuche ergaben, dass man dabei allerdings Glycolsäure erhält, aber nur in sehr geringer Menge. Es muss, wie es scheint, das Inulin erst in Levulose übergehen, ehe jene Säure gebildet wird.

Wenn man nämlich eine Lösung von 1 Theil Inulin in 15 Theile Wasser mit Silberoxyd im Wasserbade erhitzt, so bildet sich allmählich ein Silberspiegel, die Kohlensäureentwicklung ist nur äusserst schwach, und nach 4stündigem Erwärmen ist nur ein verhältnissmässig geringer Antheil des zugesetzten Silberoxyds reducirt. Aus der vom gelösten Silber und überschüssigen Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit kann man durch Aether nur sehr wenig Glycolsäure ausziehen. Die mit Aether geschüttelte Flüssigkeit enthält aber jetzt (in Folge des wiederholten Erhitzens und Eindampfens) Levulose, und wenn man sie dann auf's Neue mit Silberoxyd erwärmt, so bildet sich rasch unter reichlicher Kohlensäure-Entwicklung eine grössere Menge Glycolsäure.

Einwirkung von Brom und Silberoxyd auf Dextrose.

Die bei dem Inulin bezw. der Levulose gewonnenen Resultate veranlassten mich, auch das Verhalten der Dextrose gegen Brom und Silberoxyd, sowie gegen letzteres allein zu untersuchen.

Als eine Lösung von 25 gr wasserfreiem Traubenzucker in 175 ccm Wasser mit 67 gr Brom im zugeschmolzenen Kolben stehen gelassen wurde, ergab sich zunächst das interessante Resultat, dass das flüssige Brom schon in 6 Stunden völlig verschwunden war.[1] Die Farbe der von gelöstem Brom noch stark gefärbten Flüssigkeit hatte nach 3 Tagen durchaus nicht an Intensität abgenommen; da nun nach dem früher erwähnten Verhalten

[1] Es wurde auch Gasentwicklung beobachtet.

der Levulose ein weiteres Verschwinden des Broms kaum zu erwarten war, befreite ich die Flüssigkeit sofort in der beim Inulin beschriebenen Weise vom gelösten Brom und schüttelte dann die bromwasserstoffhaltige Lösung mit Aether. Beim Verdunsten des Letzteren erhielt ich eine sehr geringe Quantität einer sauren, bräunlichen Flüssigkeit. Bei 24stündigem Stehen derselben über Schwefelsäure im kalten Raume zeigte sich keine Spur einer Krystallisation. Durch Zusatz von Wasser wurde auch hier ein brauner Oeltropfen erhalten. Die von demselben getrennte saure Flüssigkeit gab nach Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure in der Kälte mit salpetersaurem Silber sofort einen relativ starken Niederschlag von Bromsilber, enthielt also Bromwasserstoff. Zum Neutralisiren derselben genügten wenige Tropfen einer verdünnten Sodalösung. Dieselbe gab keine Reaktion auf Oxalsäure.

Nachdem somit constatirt war, dass keine Bromessigsäure gebildet wurde, entfernte ich sämmtliches Brom aus der Reaktionsflüssigkeit durch Erwärmen mit Silberoxyd, dann das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff und schüttelte das concentrirte Filtrat vom Schwefelsilber wieder mit Aether, konnte aber dadurch keine Glycolsäure ausziehen.

Dagegen gewann ich aus der mit Aether geschüttelten, sauren Flüssigkeit durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk und Eindampfen der Lösung in reichlicher Menge ein Kalksalz, welches sich als identisch mit dem von Hlasiwetz und Habermann beschriebenen gluconsauren Kalk erwies. Dasselbe schied sich meist in Krystallrinden aus, welche von den Gefässwänden sich losbiegend aus der Flüssigkeit herauswuchsen. Ausserdem beobachtete ich die von Hlasiwetz und Habermann nicht angeführte, aber ganz charakteristische Erscheinung, dass sehr concentrirte Lösungen des Salzes beim Stehen in der Kälte erstarren zu einer weichen, voluminösen, blumenkohlartigen Masse, in welcher die noch vorhandene Mutterlauge wie von einem Schwamme aufgesogen ist.

Das bei 120° getrocknete Salz hatte die Zusammensetzung $(C_6 H_{11} O_7)_2 Ca$.

I. 0,2963 gr des bei 120° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,3589 gr $C O_2$ und 0,1387 gr $H_2 O$.

II. 0,2139 gr. des bei 120° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0281 gr Ca O.

III. 0,2493 gr d. b. 120° getr. Salzes lieferten 0,0331 gr Ca O.

	Gefunden:			Berechnet:
	I.	II.	III.	
C	33,04	—	—	33,49
H	5,19	—	—	5,11
Ca O	—	13,13	13,27	13,02

Nach Hlasiwetz und Habermann soll das lufttrockene Salz bei 120° 2 Moleküle oder 7,7 % H_2O verlieren. Bei 2 Proben des Salzes, welche nach dem Abtropfen der Mutterlauge 2 Tage an der Luft gestanden hatten, erhielt ich beim Erhitzen auf 120° nur eine Abnahme von 2,00 resp. 1,92 %. Nach 3tägigem Stehen an der Luft verlor dasselbe Salz nur 1,52 % H_2O. Eine andere Probe, welche nach dem Abpressen der Mutterlauge sofort über Schwefelsäure gestellt wurde, gab an diese 6,0 % H_2O ab und verlor beim darauffolgenden Erhitzen auf 120° nur noch 0,2 %.

Durch Zersetzung des Kalksalzes mittelst Oxalsäure und Erhitzen der Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryt wurde das Barytsalz dargestellt. Dieses krystallisirte in warzenförmig gruppirten harten Säulen mit schiefer Endfläche. Das lufttrockene Salz hatte die Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_7)_2Ba$ 3 aq.

I. 0,4371 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0402 gr H_2O.

II. 0,1166 gr des bei 115° getrockneten Salzes gaben 0,0513 gr SO_4Ba.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet:
H_2O	9,19	—	9,29
Ba	—	25,81	25,99

Bei andauerndem Erhitzen auf 120° wird das Salz leicht gelb; bei wenig höherer Temperatur schmilzt es unter starker Gelbfärbung.

Das zur Wasserbestimmung benützte Salz war nach Entfernung der Mutterlauge $1^1/_2$ Tage an der Luft gelegen. Ich kann also die Angabe von Fudakowski,[1] wonach „das von ihm erhaltene Salz nach einer kaum zum Lufttrockenwerden nöthigen Zeit blos 1 Molekül H_2O enthielt", nicht bestätigen.

Eine Löslichkeitsbestimmung des Kalksalzes gab folgendes Resultat:

11,8474 gr einer bei 15° C gesättigten Lösung enthielten 0,3824 gr wasserfreies Salz, also lösen 100 Theile Wasser bei 15° C 3,3 Theile gluconsaurem Kalk, während nach Habermann[2] 100 Theile Wasser bei 16° C 3,7 Theile des Salzes auflösen.

Hlasiwetz und Habermann geben auch an, dass die Gluconsäure Fehling'sche Lösung wie Zucker reducire. Ich konnte eine solche Reduktion weder mit dem Kali noch mit dem Kalksalze erhalten.

Auch bei der Dextrose machte ich die Beobachtung, dass man aus der vom gelösten Brom befreiten Reaktionsflüssigkeit

[1] Ber. d. d. ch. Ges. 1876. 44.
[2] Ann. Ch. Ph. 162. 299.

nach dem Ansäuern mit etwas Salpetersäure durch Zusatz von Silbernitrat in der Kälte sämmtliches Brom bis auf minimale Spuren entfernen kann. Es konnte also auch hier die Gluconsäure nicht aus einem Bromderivate des Zuckers entstanden sein. Sie musste vielmehr entweder aus dem Zucker sich bilden nach der Gleichung:

I. $C_6 H_{12} O_6 + H_2 O + Br_2 = C_6 H_{12} O_7 + 2 Br H$, oder durch Einwirkung des Silberoxyds auf den vom Brom nicht angegriffenen Zucker:

II. $C_6 H_{12} O_6 + Ag_2 O = C_6 H_{12} O_7 + Ag_2$.

Die früher erwähnte Thatsache, dass in dem Aetherauszuge bei der Dextrose keine Oxalsäure gefunden wurde, sowie das auffallend rasche Verschwinden des zugesetzten flüssigen Broms sprachen schon zu Gunsten der ersteren Auffassung des Vorganges; dass diese Erklärung des Processes wirklich die richtige ist, zeigte dann mit Bestimmtheit folgender Versuch:

Eine Traubenzuckerlösung wurde ebenso wie früher mit Brom behandelt, aber dann zu der vom gelösten Brom befreiten Flüssigkeit Silberoxyd in der Kälte nur solange gesetzt, bis in einer abfiltrirten Probe eine Spur Silber enthalten war. Nach Entfernung des gelösten Silbers und des überschüssigen Schwefelwasserstoffs erhielt ich durch Neutralisation mit kohlenssurem Kalk und Eindampfen eine beträchtliche Quantität von gluconsaurem Kalk.

Das über Schwefelsäure 24 Stunden lang getrocknete Salz verlor bei 140° nur mehr 3,8 % $H_2 O$.

0,1635 gr des bei 140° getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0,0215 gr Ca O oder 13,14 %.

Berechnet für $(C_6 H_{11} O_7)_2 Ca$ 13,02 % Ca O.

Die Gluconsäure war also nach vollendeter Einwirkung des Broms in der Flüssigkeit schon fertig gebildet.

Erst nachdem meine diesbezüglichen Versuche zum Abschlusse gebracht waren, erhielt ich Kenntniss von der Arbeit Hoenig's,[1] worin derselbe ebenfalls zu beweisen versucht, dass die Gluconsäure aus der Dextrose in der oben erörterten Weise entstehe. Die Beweisführung erscheint mir jedoch nicht ganz stichhaltig, da ein Halogenderivat, wie es nach Hlasiwetz aus dem Zucker entstehen sollte, bei dem Kochen mit kohlensaurem Baryt wohl sicher zersetzt würde unter Bildung von Bromnatrium und gluconsaurem Baryt. Was ferner die von Hoenig angegebene Darstellungsweise der Gluconsäure betrifft, so kann dieselbe nach meinen Versuchen eine sehr wesentliche Vereinfachung und Verbesserung insoferne erfahren, als jedes Erhitzen der Zuckerlösung mit Brom überflüssig ist.

---

[1] Sitzb. d. Acad. d. Wssschft. Wien 78. Bd. 3 Heft 704.

Bei dem oben angeführten Versuche hatte ich auf 1 Theil Dextrose 2,6 Theile Br angewendet, weil bei der Levulose dasselbe Verhältniss benützt worden war. Wenn man gleiche Theile Dextrose und Brom nimmt (also wenig mehr als die theoretische Menge), so ist schon nach ca. 1 Stunde das flüssige Brom verschwunden. Aus der vom gelösten Brom befreiten Flüssigkeit erhält man in der oben beschriebenen Weise den gluconsauren Kalk.

Es blieb nun noch übrig, die direkte Einwirkung von Silberoxyd auf Dextrose zu studiren.

Ich erwärmte eine Lösung von 3 gr Dextrose in 35 ccm Wasser mit aufgeschlämmtem Silberoxyd im Wasserbade. Unter äusserst lebhafter Kohlensäureentwicklung erfolgte rasch starke Reduktion. Bei ca. 1stündigem Erwärmen wurden 25 gr Ag_2O völlig reducirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit, welche nur mehr Spuren von Zucker enthielt, wurde wie gewöhnlich das Silber entfernt. Die Lösung der freien Säure wurde mit kohlensaurem Kalk gekocht und hiedurch glycolsaurer Kalk erhalten. Krystallform sowie Analyse stellten dies unzweifelhaft fest.

I. 0,1794 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 140° 0,0397 gr H_2O.

II. 0,138 gr des bei 140° getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0,0402 gr Ca O.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet:
H_2O	22,12	—	22,13
Ca O	—	29,13	29,47

Dass die so erhaltene Glycolsäure ein secundäres Produkt ist, darf mit Sicherheit angenommen werden; denn aus Gluconsäure entsteht durch Oxydation mit Ag_2O sehr leicht Glycolsäure.

Wenn man eine Lösung von reiner Gluconsäure (dargestellt aus gluconsaurem Kalk) mit Ag_2O erwärmt, so erfolgt schon bei 30° C Kohlensäureentwicklung; es bildet sich ziemlich viel Oxalsäure und Glycolsäure. Bei der Analyse des wie beim Zucker dargestellten Kalksalzes erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,1838 gr des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 130° 0,0402 gr H_2O.

II. 0,1433 gr des bei 130° getrockneten Salzes lieferten 0,0417 gr Ca O.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet:
H_2O	21,89	—	22,13
Ca O	—	29,09	29,47

Einwirkung von Silberoxyd auf Dextrose und Levulose unter verschiedenen Bedingungen; Darstellung von Glycolsäure.

Wenn man dafür sorgt, dass der betreffende Zucker vollständig oxydirt wird, so ist die mittelst Ag_2O dargestellte Glycolsäure bezw. deren Kalksalz sofort fast rein, so dass dieses Verfahren zur Darstellung von Glycolsäure zweckmässig erscheint.

Dieser Umstand im Vereine mit theoretischen Gründen gab Veranlassung, diese Oxydation unter verschiedenen Bedingungen quantitativ zu verfolgen.

Hiebei hat sich Folgendes ergeben:

Levulose und Dextrose werden in wässriger Lösung durch Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt unter Bildung von Kohlensäure, Oxalsäure und Glycolsäure.[1]

Die Einwirkung erfolgt rascher und energischer bei der Dextrose.

Wenn man zu einer verdünnten Zuckerlösung sofort eine grössere Quantität Ag_2O setzt, tritt nach wenigen Minuten beträchtliche Erwärmung ein. Bei der Levulose stieg einmal die Temperatur der Flüssigkeit von 20 auf 36_0 C.

Die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur, welche namentlich bei der Dextrose im Anfange ziemlich lebhaft ist, verläuft jedoch im Allgemeinen sehr langsam; ich beobachtete 3—4 Tage hindurch regelmässige, aber sehr schwache Kohlensäureentwicklung; die Quantität des zersetzten Zuckers war verhältnissmässig gering.

Viel leichter und rascher erfolgt die Oxydation bei 50 bis 55° C; das Verhältniss der gebildeten Glycolsäure zur Menge des zersetzten Zuckers ist nahezu dasselbe, wie wenn die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen worden wäre.

Statt reiner Dextrose kann man ebensogut gewöhnlichen Stärkezucker verwenden.

Aus Dextrose entsteht unter gleichen Bedingungen immer weniger Glycolsäure als aus Levulose.

Durch Zusatz von CO_3Ca vor der Oxydation kann man die Ausbeute an Glycolsäure steigern; besonders angestellte Versuche haben gezeigt, dass reine Glycolsäure bei längerem Erwärmen mit Ag_2O im Wasserbade einen Silberspiegel liefert und zu Oxalsäure oxydirt wird.

Erwärmt man die Zuckerlösung mit Ag_2O im kochenden Wasserbade, so erhält man namentlich aus Dextrose nur sehr wenig Glycolsäure.

Bei den quantitativen Bestimmungen wurde die Flüssigkeit

---

[1] Bei der Levulose habe ich das betreffende Kalksalz analysirt und gefunden 21,97% H_2O und 29,26% CaO.

nach Beendigung der Reaktion sofort, ohne vorherige Filtration,[1] mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Filtrat zur Verjagung des SH_2 eingedampft, dann auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, und mit Fehling's Lösung der unzersetzte Zucker bestimmt. Die Hauptportion der Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalk erhitzt und in einem abgemessenen Theile des Filtrates der gelöste Kalk bestimmt. Hieraus wurde die Glycolsäure berechnet.

In der folgenden Tabelle ist in der Rubrik „% C" angegeben, wieviel Procente von dem Kohlenstoff des zersetzten Zuckers in der gebildeten Glycolsäure enthalten waren.

„L." bedeutet Levulose.
„D." „ Dextrose.
„St." „ Stärkezucker.

		$C_6H_{12}O_6$ angew.	$C_6H_{12}O_6$ zersetzt	Gebildet $C_2H_4O_3$	% C in $C_2H_4O_3$	
Bei gewöhnlicher Temperatur	L.	1,7538	1,2615	0,6634	41,51	
		1,0375	0,7844	0,4158	41,85	
		2,2636	1,1567	0,7016	47,87	
		1,4147	1,0283	0,6175	47,41	
	D.	2,1770	0,9437	0,2580	20,37	
		1,6714	0,8236	0,2312	22,16	
	St.[2]	5,3872	2,2900	0,7490	25,81	
Bei 55°	D.	2,8643	2,4659	1,0621	34,00	Zusatz von CO_3Ca.
Im kochenden Wasserbade	L.	4,4690	4,1300	0,9940	19,00	
		4,4690	3,5970	0,9547	20,95	
		1,7774	1,4177	0,4316	24,03	
	D.	1,7896	1,3893	0,1723	9,79	
		1,8579	1,5622	0,1777	8,98	

Die Regeneration des verwendeten Silberoxyds ist sehr einfach. Man versetzt das Gemenge von metall. Silber und Schwefelsilber mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,2 und lässt unter öfterem Umschütteln etwa 12 Stunden stehen. Der ungelöste Rückstand ist reines Schwefelsilber. Das Filtrat wird verdampft und dann wieder mit Barythydrat gefällt.

Schliesslich will ich nur kurz erwähnen, dass auch Rohrzucker in wässriger Lösung durch Silberoxyd beim Erwärmen im Wasserbade oxydirt wird. Ich erhielt dabei wohl prachtvolle Silberspiegel, aber nur Spuren von Glycolsäure, namentlich aber keine Diglycolsäure.

---

[1] Ich habe mich überzeugt, dass das metall. Silber dabei nur sehr wenig angegriffen wird. [2] Angew. 8 gr Stärkezucker, hierin 5,38 gr $C_6H_{12}O_6$.

Einwirkung von conc. Jodwasserstoffsäure auf Inulin.

Bei der Destillation von Inulin mit conc. Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von amorphem Phosphor erhält man eine sehr geringe Quantität eines jodhaltigen Oeles; das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Oel liess sich nicht unzersetzt destilliren. Das specifische Gewicht, sowie die Zusammensetzung des bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Oeles war verschieden. Das betreffende Oel muss also ein Gemenge sein.

I. Oel.

Gefunden: 38,82 % C, 6,18 % H, 55,0 % J.

II. Oel.

Specifisches Gewicht bei 0^0: 1,150.

Gefunden: 63,38 % C, 9,42 % H, 24,87 % J
63,36 % C, 9,36 % H —

III. Oel.

Specifisches Gewicht bei 0^0: 1,2149.

Gefunden: 58,19 % C, 8,38 % H, 30,66 % J
30,86 % J
30,20 % J.

Flüchtige Kohlenwasserstoffe entstehen bei der Destillation nicht. In der Retorte verbleibt ein schwarzer, schmieriger Rückstand in grosser Menge.

Genau ebenso verhält sich die Levulose.

Verhalten des Inulins gegen einige andere Reagentien.

I.

Vermischt man Inulin mit Natriumamalgam und fügt Wasser hinzu, so wird das Inulin von der gebildeten Natronlauge rasch gelöst, Wasserstoff scheint aber nicht absorbirt zu werden. Es entsteht weder Mannit noch Mannitan; ich konnte schliesslich aus der Flüssigkeit fast alles Inulin wieder gewinnen.

II.

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von 1 Theil Inulin in 10 Theile Eisessig färbt sich die Flüssigkeit rasch dunkel; nach kurzer Zeit hört die Absorption von Chlorwasserstoff auf, während in der Lösung sich eine sehr starke, schwarze, kohlige Ausscheidung gebildet hat.

III.

Mulder beobachtete zuerst, dass das Inulin beim Kochen mit Bleioxyd zersetzt wird. Nach Crookewit soll dabei „Glucinsäure entstehen, die bei Luftzutritt in Apoglucinsäure übergeht". Ob diese Angabe auf einer blossen Vermuthung beruht, oder auf

experimentelle Resultate zurückzuführen ist, kann man aus Crookewit's Abhandlung nicht erkennen. Die Unsicherheit in dieser Beziehung, sowie namentlich der etwas problematische Charakter der Glucinsäure und Apoglucinsäure überhaupt veranlassten mich, zu untersuchen, ob nicht etwa beim Erhitzen von Inulin mit Bleioxyd Milchsäure entsteht.

Wenn man eine wässrige Inulinlösung mit Bleioxyd $^1/_2$ Stunde kocht, dann mit Schwefelwasserstoff sättigt und das Filtrat eindampft, so erhält man einen sauren Syrup, der jedoch verhältnissmässig wenig freie Säure enthält.

Diese Säure entsteht in etwas grösserer Menge bei dreistündigem Erhitzen von 1 Theil Inulin mit 6 Theilen Wasser und 2 Theilen Bleioxyd im zugeschmolzenen Rohre auf 140—150°. Die betreffenden Röhren zeigen beim Oeffnen starken Druck; sie enthalten neben dunkelrother Flüssigkeit eine braune, flockige Ausscheidung in reichlicher Menge. Ich behandelte den ganzen Röhreninhalt, ohne vorher zu filtriren, mit Schwefelwasserstoff, befreite das Filtrat vom Ueberschusse desselben und schüttelte dann mit Aether. Hiedurch wurde ein stark sauer reagirender, braunrother Syrup ausgezogen, in dem sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure keine Krystalle bildeten.

Die wässrige Lösung der Säure wurde weder durch Baryt- noch durch Kalkwasser gefällt; sie reducirte ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehling's Lösung beim Erwärmen; dieselbe gab sowohl mit neutralem als mit basisch essigsaurem Blei Niederschläge; die Säure lieferte (auch nachdem sie längere Zeit mit Wasser gekocht worden war) kein krystallisirtes Zinksalz; ebensowenig konnten das Baryt- oder Kalksalz krystallisirt erhalten werden.

Diese Eigenschaften beweisen, dass beim Erhitzen von Inulin mit Bleioxyd wenigstens keine Milchsäure entsteht.

IV.

Durch Erhitzen von Inulin mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron im zugeschmolzenen Rohre erhielt ich eine sehr geringe Menge einer im Wasser unlöslichen, in Aether und Alkohol leicht löslichen, amorphen Substanz, welche sich in Alkalien sehr leicht löst und durch Säure aus dieser Lösung wieder gefällt wird. Die alkoholische Lösung derselben reagirt sauer. Ich konnte die Substanz nicht in einer zur Analyse geeigneten Form gewinnen.

V.

Beim Erwärmen von Inulin mit Chlorbenzoyl auf dem Wasserbade entwickelt sich massenhaft Chlorwasserstoff, dabei wird aber das Inulin verkohlt.

Schluss.

Bei der vorstehenden Untersuchung haben sich folgende Resultate ergeben:

1. Das hornartige Inulin unterscheidet sich von der sog. krystallinischen Modification durch seinen grösseren Wassergehalt.

2. Das specifische Gewicht der wasserfreien Substanz ist 1,3491.

3. Für das in heissem Wasser gelöste wasserfreie Inulin ist $[\alpha]_D = -36^0\,54'$ (Mittel aus 2 Bestimmungen) bei 20—23° C.; für die in kalter Kalilauge gelöste Substanz wurde gefunden $[\alpha]_D = -34^0\,6'$ bei 20° C.

4. Das lufttrockene Inulin hat keine bestimmte Zusammensetzung. Das bei 100° getrocknete Inulin aus Dahlia sowohl wie aus Inula hat die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$. Die bei 100° getrocknete Substanz verliert bei 130° kein Wasser mehr.

5. Das Inulin enthält immer Spuren von Asche und etwas stickstoffhaltige Substanz. Die Asche besteht aus phosphorsaurem Kalk.

6. Das Inulin schmilzt zwischen 160 und 170°.

7. Invertin verwandelt das Inulin nicht in Levulose.

8. Fehling's Lösung wird von Inulin nicht reducirt. Aus ammoniakalischer Silberlösung und aus Goldchlorid scheidet dasselbe beim Erwärmen Metall ab. Platinchlorid und Quecksilberchlorid werden nicht verändert.

9. Das Inulin geht durch 40stündiges Erhitzen mit 5 Theilen Wasser im verschlossenen Gefässe fast vollständig in Levulose über. Levulin entsteht dabei höchstens spurenweise. Die Umwandlung in Levulose erfolgt weit rascher durch die Einwirkung verdünnter Säuren. Diese bewirken die Saccharification auch schon bei gewöhnlicher Temperatur.

10. Durch verdünnte Salpetersäure wird das Inulin bezw. die Levulose oxydirt zu Ameisensäure, Traubensäure, Glycolsäure, Oxalsäure (und wahrscheinlich Glycoxylsäure). Zuckersäure entsteht dabei nicht.

11. Die Dextrose liefert unter gleichen Bedingungen neben Spuren von Ameisensäure nur Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Glycol- oder Gluconsäure.

12. Das Inulin wird durch Chamaeleon schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt zu Ameisensäure und Oxalsäure. Gleichzeitig entsteht in sehr geringer Menge ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, fester Körper vom Schmelzpunkt 46°.

13. Durch Einwirkung von Barythydrat auf Inulin entsteht Gährungsmilchsäure in reichlicher Menge.

14. Durch Brom wird das Inulin bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam oxydirt unter Bildung von Kohlensäure, Bromoform und Oxalsäure. Ebenso verhält sich die Levulose.

15. Aus dem Inulin, der Levulose und der Dextrose wird beim Erhitzen ihrer Lösung mit Silberoxyd Glycolsäure gebildet. Gleichzeitig entstehen Kohlensäure und Oxalsäure.

16. Die Dextrose wird durch Brom bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch oxydirt zu Gluconsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + Br_2 + H_2O = C_6H_{12}O_7 + 2BrH.$$

17. Bei der Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Inulin und Levulose entsteht neben sehr viel nicht flüchtiger, schmieriger Substanz ein jodhaltiges Oel in geringer Menge.

18. Durch nascirenden Wasserstoff wird aus dem Inulin weder Mannit noch Mannitan gebildet.

19. Chlorwasserstoffgas verkohlt das in Eisessig gelöste Inulin.

20. Beim Erhitzen einer Inulinlösung mit Bleioxyd entsteht keine Milchsäure.

21. Durch Erhitzen von Inulin mit Chlorbenzoyl lassen sich Benzoylderivate desselben nicht darstellen.

Es erübrigt nun noch, das Verhältniss des Inulins zu den übrigen Kohlenhydraten zu fixiren.

Prantl[1] meinte, dass das Inulin am meisten mit dem Rohrzucker verwandt sei. Diese Ansicht erscheint mir mindestens ebenso unverständlich wie die von Rose ausgesprochene, dass das Inulin zwischen Amylum und Zucker stehe.

Die Parallele, welche Prantl zwischen beiden Substanzen aufstellt, stützt sich in der Hauptsache auf rein physikalische Eigenschaften und nimmt gar keine Rücksicht auf das eigentliche chemische Verhalten dieser Körper.

Das zum Inulin in nächster chemischer Beziehung stehende Kohlenhydrat ist ohne Zweifel die Levulose, indem das Erstere einfach als Anhydrid der Letzteren erscheint. Das Inulin geht mit so grosser Leichtigkeit in das Hydrat, die Levulose, über, dass man bei allen Reaktionen, welche ein längeres Erwärmen oder die Anwendung von Säuren bedingen, nicht mehr mit Inulin, sondern mit Levulose operirt. Hieraus ergibt sich von selbst, dass beide bei einer grossen Anzahl von Reaktionen die gleichen Produkte liefern müssen.

---

[1] Das Inulin S. 33.

Das Inulin unterscheidet sich dagegen von der Levulose durch den Mangel jener Charaktere, welche überhaupt die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ vor der sog. Stärkegruppe auszeichnen. Es reducirt Fehling'sche Lösung nicht und kann durch Hefe nicht direkt in Gährung versetzt werden. Ein wichtiger Unterschied liegt ferner darin, dass aus dem Inulin durch nascirenden Wasserstoff weder Mannit noch Mannitan gebildet wird.

Der Levulose steht nun gegenüber die Dextrose, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Brom vorwiegend Produkte liefert, deren Molekül noch 6 Atome C enthält, die Zuckersäure bezw. Gluconsäure, während aus der Levulose sofort Körper mit geringerem C-Gehalte entstehen, die Glycolsäure bezw. Oxalsäure.

Dagegen liefern beide Zuckerarten bei der Oxydation mit Silberoxyd Glycolsäure. Allerdings besteht auch hier grosse Wahrscheinlichkeit, dass das erste Oxydationsprodukt der Dextrose Gluconsäure ist, welche dann weiter oxydirt wird zu Glycolsäure und Kohlensäure.

Wenn man das Inulin mit einem anderen Kohlenhydrate in Parallele setzen will, so wird man dazu die Stärke wählen müssen, da diese sich zur Dextrose ebenso verhält, wie das Inulin zur Levulose.

Litteratur über Inulin.

1804. V. Rose, Gehlen's n. J. f. Chemie. 217.
1815. Gaultier de Claubry, Annales de Chim. 94. 200.
1824. Braconnot, Ann. de Chim. 25. 358.
1824. Payen, Ann. de Chim. 26. 102.
1832. Liebig, Ann. Ch Ph. 2. 235.
1834. Marquart, Ann. Ch. Ph. 10. 92.
1838. Mulder, Ann. Ch. Ph 28. 278.
1840. Parnell, Ann. Ch. Ph. 39. 213.
1843. Grookewit, Ann. Ch. Ph. 45. 184.
1843 Wosskressensky, Journ. f. pr. Ch. 37. 309.
1847. Bouchardat, Compt. rend. 25. 274.
1847. Anderson, Journ. f. pr. Ch. 47. 449.
1854. Thierault, Journ. f. pr. Ch. 62. 253.
1856. Dubrunfaut, Compt. rend. 42. 803.
1869. Schützenberger, Compt. rend. 68. 814.
1869. Ferouillat et Savigny, Compt. rend. 68. 1571.
1870. Dragendorff, Materialien zu einer Monographie des Inulins. St. Petersburg — Jahrb. 1869. 747.
1870. Prantl, Das Inulin. München. — Jahrb. 1870. 849.
1878. Lescoeur et Morelle, Compt. rend. 87. 216